

平成 28 年度 修士論文

α, β -不飽和ケトンのヒドロシリル化反応に有効な担持 PdAu
合金触媒

Effective Supported PdAu Alloy Catalysts for Hydrosilylation
of α, β -unsaturated Ketone

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科

都市環境科学専攻 分子応用化学域

宍戸研究室 15888415 遠藤 圭介

指導教員 宍戸 哲也

目次

第 1 章 緒言

- 1-1. 緒言
- 1-2. 先行研究一覧

第 2 章 実験

- 2-1. 用いた試薬
- 2-2. 分析機器
- 2-3. 触媒調製
- 2-4. 反応手順・分析条件

第 3 章 結果および考察

- 3-1 反応結果
 - 3-1-1. Pd/Au 比ならびに担体の検討
 - 3-1-2. 基質適用の範囲
- 3-2 触媒のキャラクタリゼーション
 - 3-2-1. XRD と原子吸光測定
 - 3-2-2. HAADF-STEM
 - 3-2-3. XPS
 - 3-2-4. XAFS
- 3-3 反応機構と速度論実験
 - 3-3-1. 反応機構
 - 3-3-2. 速度論実験
 - 3-3-3. 反応機構の律速段階

第 4 章 結論

参考文献

第1章 緒言

1-1. 緒言

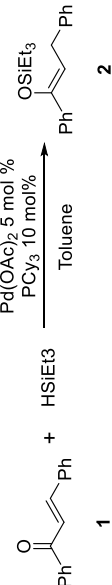


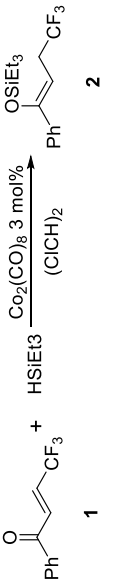
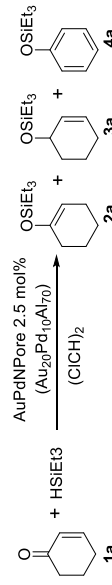
不飽和有機化合物のヒドロシリル化反応は、有機化学、高分子・薬学分野において幅広く用いられている有機ケイ素化合物を、直接的かつ高い原子効率で合成することができる有用な反応である¹⁻²⁰。その中でもシリルエノールエーテルは、向山アルドール縮合などの様々な有機合成反応で用いられる重要な合成中間体である²¹⁻²⁴。このシリルエノールエーテルの最も原子効率の高い合成法として、 α,β -不飽和ケトンのヒドロシリル化反応が挙げられる。従来、このヒドロシリル化反応には触媒として遷移金属が用いられてきた²⁵⁻³⁴。しかし現在、有機合成分野においては、より環境に配慮した触媒反応の需要が高まっており、その中でも不均一系触媒が反応後の回収・再利用の点で優れており注目されている³⁵⁻³⁷。不均一系触媒の中でも金属ナノ粒子とこれらを固定化した触媒の開発が進められ、環境に配慮した有機合成反応の手段として期待されている。しかし現在、 α,β -不飽和ケトンのヒドロシリル化反応に対して有効な不均一系触媒の例は、環境負荷の大きいホスフィン系の化合物を必要とする反応系を除いてほとんど報告されていない^{38, 39}。したがって、より温和な条件で反応が効率的に進行させることのできる新規触媒の開発は、グリーンケミストリーの観点から非常に重要である。一方で近年、ナノ粒子の中でも合金化されたナノ粒子を用いた触媒が合成化学分野で注目されている⁴⁰⁻⁴⁴。複数種の金属を含有する合金ナノ粒子は、その電子状態や原子配列が変化することで単一の金属で構成されたナノ粒子にはないユニークな触媒性能が発現することが知られている⁴⁵⁻⁴⁹。例えば、PdAu 合金ナノ粒子は有機合成においてある触媒機能を与え、さらにこの合金ナノ粒子を用いた触媒はアルコール⁵⁰やポリオール⁵¹、ハイドロカーボン^{52, 53}などの酸化反応に優れた触媒活性を示す。櫻井らはPd、Auの二種の金属からなるナノクラスターを触媒として用いたところ、Pd または Au 単味のナノ粒子では一切活性を示さない塩化アリールのウルマンカップリング反応を常温で効率的に進行させることができた⁵⁴。さらに最近では山本と Jin らは環状の α,β -不飽和ケトンの 1,4-ヒドロシリル化反応にナノポーラス PdAu 合金を不均一系触媒として用いることで対応するシリルエノールエーテルを得ることができた⁵⁵。しかし、この生成物を得るためには高い温度を加える必要があり、さらに反応が進む基質も環状の不飽和ケトンに限られていた。今後、環状の基質だけでなく脂肪族の α,β -不飽和ケトンにも常温で活性を示す新規の触媒システムが必要とされている。さらに、PdAu 合金触媒の示す活性と、これらの構造と電子状態との関連についてはまだ明らかとなっていない。

今回は、 α,β -不飽和ケトンのヒドロシリル化に高活性を示す担持 PdAu 合金触媒の検討を行った。その結果 Pd/Au のモル比と、触媒に用いる担体が触媒活性に影響を与えていることが明らかとなった。これらの原因を検討するため、本触媒を様々な分光学的手法を用いて詳細に構造解析した。その結果、PdAu 合金ナノ粒子はランダム固溶体であり、合金中では Pd から Au への電荷移動が生じていることが示唆された。さらに合金中の Pd/Au 比が

小さいほど、**Au** に囲まれた孤立 **Pd** 種が多く存在することがわかった。本触媒がヒドロシリル化において高い活性を示すのは、この電荷移動と孤立した **Pd** 種の形成に起因するものと考えられる。

1-2. 先行研究一覧

以下には、金属触媒を用いたヒドロシリル化反応についての先行研究を示す。

反応	触媒	反応条件	結果	文献
	Pd(OAc) ₂	60 °C 10 h	Yield 2 68%	Sumida, Y.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. <i>J. Org. Chem.</i> 2009 , 74, 7986-7989.
	PdCl ₂	R.T. 3 h	Yield 2 83% Z/E=1:12	Benchooud, M.; Tuokko, S.; Pihko, P.M. <i>Chem. Eur. J.</i> 2011 , 17, 8404-8413.
	[Rh(cod) ₂]BF ₄	R.T. 4 h	Yield 2 84% Z/E=88/12	Onodera, G.; Hachisuka, R.; Noguchi, T.; Miura, H.; Hashimoto, T.; Takeuchi, R. <i>Tetrahedron Lett.</i> 2014 , 55, 310-313.
	Co ₂ (CO) ₈	Reflux 4 h	Yield 2 94% Z/E=99/1	Ikeda, N.; Konno, T. <i>J. Fluorine Chem.</i> 2015 , 173, 69-76
	AuPdNPore (Au ₂₀ Pd ₁₀ Al ₇₀)	100 °C 4 h	Yield 2a 92%	Chen, Q.; Tanaka, S.; Fujita, T.; Chen, L.; Minato, T.; Ishikawa, Y.; Chen, M.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. <i>Chem. Commun.</i> 2014 , 50, 3344-3346

反応	触媒	反応条件	結果	文献
	PtO/PtO ₂ -Fe ₃ O ₄	130 °C 15 min	Yield 3 99%	Cano, R.; Yus, M.; Ramon, D. J. <i>ACS Catal.</i> 2012 , 2, 1070–1078.
	Au/TiO ₂	70 °C 2 h	Yield 91% 3a/3b 95/5	Psyllaki, A.; Lykakis, I.; Stratakis, M. <i>Tetrahedron</i> 2012 , 68, 8724–8731.
	Au/TiO ₂	65 °C 3 h	Yield 87 % 2/3 83/17	Kidonakis, M.; Stratakis, M. <i>Org. Lett.</i> 2015 , 5, 4538–4541.
	Pd/C	56 °C 3.5-4.5 h	Yield 3 90% cis-isomer	Chauhan, M.; Hauck, B. J.; Keller, L. P.; Boudjouk, P. J. <i>Organomet. Chem.</i> 2002 , 645, 1–13.
	PtCl ₂	50 °C 12 h	Yield 2 70%	Walter, M.; Cook, M. et al. <i>Org. Biomol. Chem.</i> 2013 , 11, 4488-4502

第2章 実験

2-1. 用いた試薬

(a) 触媒調製用試薬

試薬名	試薬会社
SiO ₂ (JRC-SIO13)	日揮触媒化成
SiO ₂ (CARIACT Q-10)	富士シリシア
TiO ₂ (JRC-TIO-4)	日本アエロジル
Al ₂ O ₃ (JRC-ALO-8)	住友化学
Nb ₂ O ₅	CBMM HY-340
JRC-CEO-5	第一稀元素化学
JRC-ZRO-3	第一稀元素化学
PdCl ₂	フルヤ金属
HAuCl ₄ · H ₂ O	Wako
Sodium Borohydride	Wako
Polyvinylpyrrolidone K 90 (PVP)	Wako

(b) 反応試薬

試薬名	試薬会社
Chalcone	Wako
Triethylsilane	TCI
2-Cyclohexen- 1-one	TCI
2-Cyclopenten-1-one	TCI
<i>trans</i> -Cinnamaldehyde	TCI
Benzalacetone	TCI
3-Nonen-2-one	TCI
Triisopropylsilane	TCI
Dimethylphenylsilane	Wako
Tributylsilane	TCI
Triethoxysilane	TCI
<i>tert</i> -Butyldimethylsilane	TCI
Biphenyl	Wako

(c)有機溶媒

Acetonitrile, Super Dehydrated	Wako
Cyclopentyl methyl ether	日本ゼオン
Toluene, Super Dehydrated	Wako
Tetrahydrofuran, Super Dehydrated	Wako
<i>N, N</i> -Dimethylacetamide,	Aldrich
1,4-Dioxane	Wako
Hexane, Super Dehydrated	Wako
1,2-Dichloroethane	Wako

(d)有機基質

Benzaldehyde	TCI
Acetophenone	TCI
p-Tolualdehyde	Wako
4-Chlorobenzaldehyde	TCI
<i>2-Thiophenecarboxaldehyde</i>	TCI
<i>4-Fluorobenzaldehyde</i>	TCI
4-(Trifluoromethyl)benzaldehyde	TCI
p-Anisaldehyde	TCI
2-Acetylfuran	TCI

2-2. 分析機器

(a)ガスクロマトグラフィー

GC: 島津製作所 GC-(カラム; 島津製作所 Fused silica capillary column CBP....)

反応結果については、ガスクロマトグラフによる分析を行った。島津製作所の Fused silica capillary column CBP10、膜厚 0.25 μm 、内径 0.22 mm、カラム長さ 25.0 m、キャリアガス (He) 118.4 kPa のものを用いた。昇温プログラム; 50 $^{\circ}\text{C}$ から 250 $^{\circ}\text{C}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 保持時間 10 分間で行った。

(b)GC-MS

GC: 島津製作所 GC-17A (カラム; 島津製作所 Fused silica capillary column CBP10, 0.25 mm i.d. \times 30 m、キャリアガス (He) ; 45kPa、昇温プログラム; 50 $^{\circ}\text{C}$ から 250 $^{\circ}\text{C}$ まで 10 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ で昇温、20 分間保持)、MS: 島津製作所 GCMS-QP2010 を用いて測定した。

(c)1 次元 ^1H および ^{13}C NMR、および 2 次元 NOESY 測定

測定には JMN-ECS400 (FT, 400 MHz (^1H), 100 MHz (^{13}C), 参照試料 SiMe_4)を用いた。内標準物質には CDCl_3 を用いた。

(d)粉末 X 線回折測定(XRD)

触媒の XRD 測定には Smartlab (リガク)を用いた。管電圧は 30 kV、管電流は 40 mA。測定条件としては、連続法で、サンプリング幅は 0.002 min、スキャンスピードは 5 deg./min、測定範囲は 35-50 deg.で行った。

(e)X 線吸収微細構造分析(XAFS)

Pd K-edge および Au L_3 -edge XAFS 測定は、(財) 高輝度光科学研究センター大型放射光施設 Spring-8 のビームライン BL01B1 で行った。このとき分光器として Si(311)の結晶を用いた。吸収スペクトルは Pd K-edge および Au L_3 -edge のそれぞれのエネルギー範囲を室温下、透過法あるいは蛍光法により測定した。なお Pd K-edge 測定において、Pd 種の濃度が低い場合、19 素子 Ge 検出器を用いた。解析ソフトには REX2000、Athena software、Artemis software を用いた。

(f)X 線光電子分光法(XPS)

XPS の測定は、JPS-9010 MX(日本電子)を用いて行った。X 線は Mg 管球の管電流 10 mA, 管電圧 10 kV でフィラメントに電圧をかけた。測定は真空中で行った。このときチャージアップ補正は担体中の酸素を基準に行った。

(g)透過型電子顕微鏡(TEM)

TEM 及び HAADF-STEM 観察は(株)日本電子の電界放出系電子顕微鏡 JEM-3200FS を用いて行った。加速電圧は 300 kV にした。また、TEM 用グリッドとして(株)日本電子の支持膜付きグリッド Cu200 メッシュを用いた。解析ソフトとして Image J を用い、粒径は 200 個の粒子から標準偏差とともに算出した。

2-3. 触媒の調製手順

(a)含浸法による担持 Pd または Au 触媒の調製

Pd の前駆体を金属量が 0.03 g になるように秤量し、それを 200 mL ビーカーに加えた。そこに担体である SiO_2 を 0.97 g、さらに純水 100 mL 加えてラップで蓋をしてから 80 °C の水浴で 1 h 攪拌した。その後ラップを取り、水が蒸発するまで攪拌しつづけた。水が蒸発する寸前に試料がスラリー状になるが、このときガラス棒で激しくかき混ぜた。その後試料を 80 °C で一晩乾燥させた後、400 °C で 1 h 焼成した。最後に水素を流量 10 mL/min で流しながら 200 °C で 1 h、水素還元を行った。同様の方法で Pd/Nb₂O₅ も調製した。

(b)コロイド還元法による担持 PdAu 合金触媒の調製

保護剤であるポリビニルピロリドン(PVP)を触媒金属の重量の 1.2 倍の量を加え溶かした。そこに Pd の前駆体の PdCl₂ の保存液、Au の前駆体である HAuCl₄ の保存液を、金属量が合計で 0.03 g になるように加えた。この溶液を、氷水を用いて 0 °C に冷却してから、0.1 M の NaBH₄ を金属の合計モルに対して 5 等量含む溶液を加え、0.5 h 攪拌した。その後、担体を 0.97 g 加えたのち、1M の HCl を用いて溶液の pH を各担体の等電点以下に調整してから一晩攪拌した。その後攪拌した溶液を、純水を用いて上澄み液の pH が 7 になるまで遠心分離洗浄を行った。その後今度はメタノールを用いて一度遠心分離洗浄を行った。上澄み液を捨ててから、最後に 80 °C オープンで一晩乾燥することで本触媒を得た。触媒中の Pd/Au のモル比は 3/1、1/1、1/2、1/3、1/5、1/10 となるように調製した。ここで調製時のモル比を変更した場合、例えば担体をシリカにして Pd/Au 比が 1/1 になるように調製した時、その触媒は 1Pd1Au/SiO₂ と表記する。

(c)析出沈殿法による担持 Au 触媒の調製

Au/Nb₂O₅

200 mL ビーカーに Au の前駆体である HAuCl₄aq を金属量が 0.03 g になるように加え、さらにそこに純水 100 mL を加えた。溶液が 70 °C の状態で攪拌して、そこに 0.1 mol/L の NaOH を滴下した。pH が 4 になったところで担体である Nb₂O₅ を加えた。その後 pH を 7 にしてから 1 h 攪拌した。その後、メタノールを用いて遠心分離による洗浄を計 4 回行った。最後に試料を 80 °C で一晩乾燥させた後、300 °C で 1 h 焼成した。最後に水素を流量 10 mL/min で流しながら 200 °C で 1 h 還元を行った。

Au/SiO₂

Au 前駆体である Au(en)₂Cl₃ 50 mg を含む水溶液を、1 M の NaOH を用いて pH10 に調整した。そこに SiO₂ を加え攪拌しながら再び 1 M の NaOH を用いて pH 10 に調整した。この pH に固定しつつ 70 °C で 2 h 攪拌した。その後メタノールを用いて遠心分離による洗浄を計 4 回行った。80 °C で一晩乾燥させた後、水素を流量 10 mL/min で流しながら 150 °C で 1 h 還元を行った。最後に 500 °C で 1 h 焼成した。

2-4. 反応手順

反応はバッチ式で行った。反応管に攪拌子を入れ、 α,β -不飽和ケトン 1 mmol、触媒を金属の合計量が基質の 2 mol%になるように加えた。ここで、GC 収率を測定する場合さらに内標準物質であるビフェニルを 50 mg 加えた。反応管内をアルゴン置換した後、シリンジを用いて溶媒 2 mL、トリエチルシラン 1 mmol を加え、所定の温度で反応を開始した。

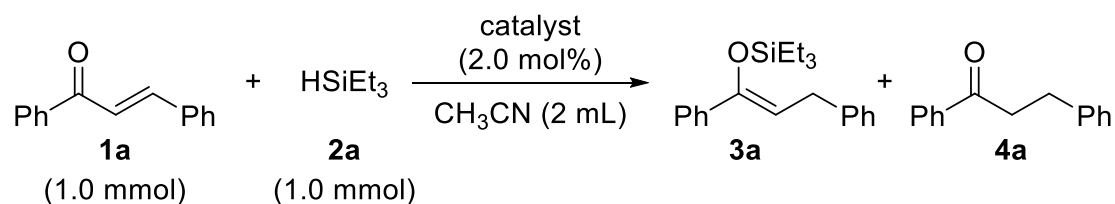
第3章 結果および考察

3-1 反応結果

3-1-1. Pd/Au 比ならびに担体の検討

調製した触媒を用いて、カルコンのヒドロシリル化反応の検討を行った(Table 1)。なお、今回用いた GC における種々の化合物のピーク位置は、基質であるカルコン(Table 1, 1a)は 13.43 min、生成物(Table 1, 3a)は、*Z*体は 15.22 min、*E*体は 14.08 min、副生成物(Table 1, 4a)は 11.85 min、内標準物質であるビフェニルは 8.14 min であった。まず本反応を、Pd/Au 比を変化させた合金ナノ粒子をシリカに担持して調製した触媒を用いて反応温度 75 °C で行った(Table 1, entry 1-8)。その結果、Pd/SiO₂、Au/SiO₂ のように金属単味の触媒を用いた場合はほとんど活性を示さなかった(Table , entry 1, 2)。一方、合金触媒を用いたときは反応が進行し、対応するシリルエノールエーテルが得られた。その中でも 1Pd2Au/SiO₂ や 1Pd3Au/SiO₂ のように Pd/Au 比が小さい場合に高い収率を示した(Table 1, entry 5, 6)。また、最も収率の高かった 1Pd3Au/SiO₂ を金属の比率は固定し、各担体で触媒を調製して今度は室温で反応を検討した(Table 1, entry 9-14)。その結果、ニオブアを用いたときに最も高い活性を示した。さらにこのニオブア担体で Pd/Au 比を最適化した結果、Pd/Au 比 1/5 にしたときである 1Pd5Au/Nb₂O₅ 触媒が最も高い活性を示し、収率 85 %で生成物が得られた(Table 1, entry 15)。このことから、本反応において担持 PdAu 合金触媒が有効であることが明らかとなった。いずれの場合も生成物の *Z/E* 比が約 93:7 と、*Z*体が多く生成しており、本反応が高立体選択的に進行することも明らかとなった。これら PdAu 合金で反応が効率的に進行する要因、また反応の高立体選択性についての考察は、後の反応機構と速度論実験の項(3-3)で述べる。

Table 1. Optimization of the catalyst



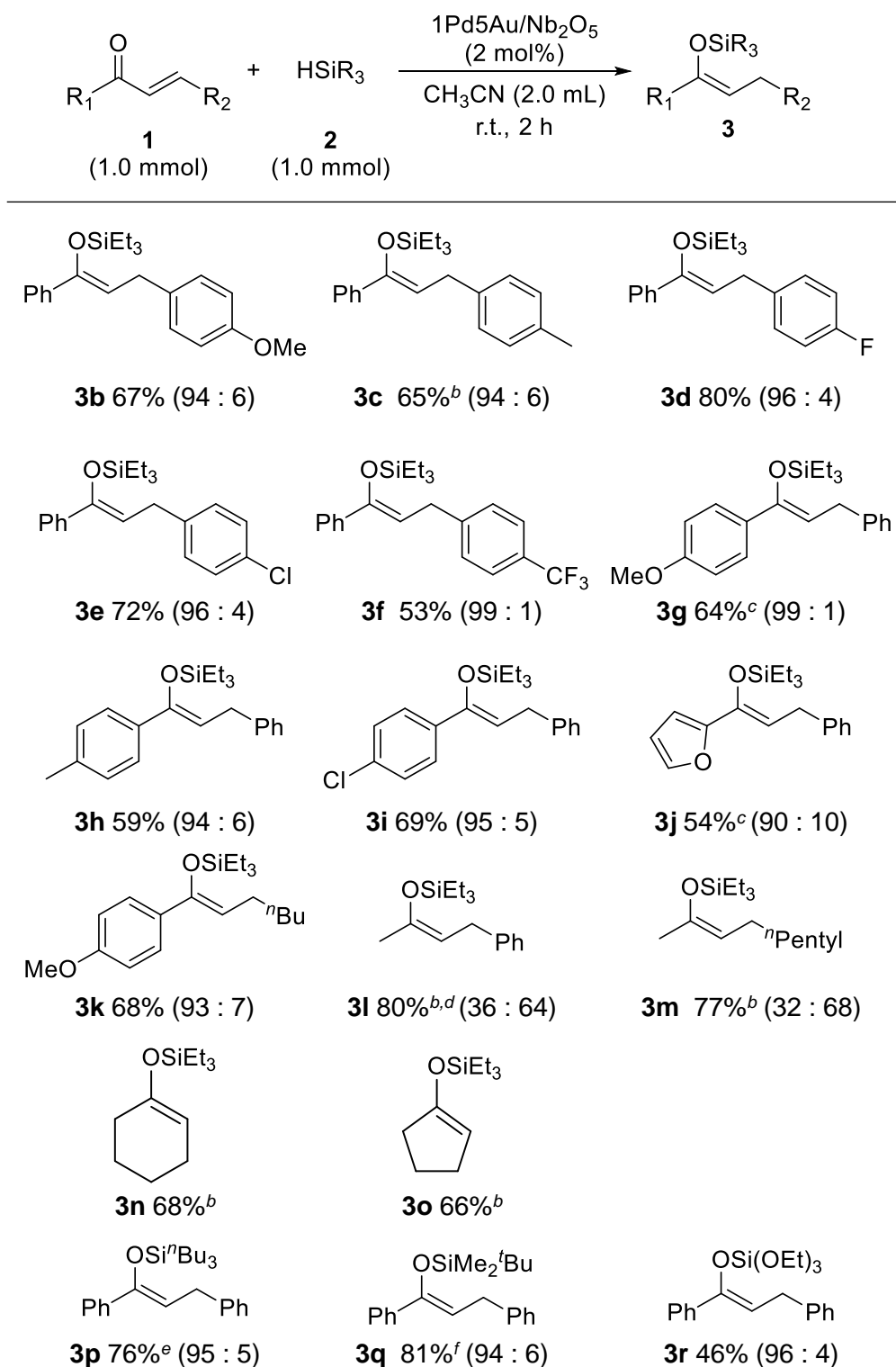
entry	catalyst	temp. / °C	time	yield (%) ^a		
				3a	Z/E	4a
1	Pd/SiO ₂	75	60 min	0	-	2
2	Au/SiO ₂	75	60 min	28	99 : 1	22
3	3Pd1Au/SiO ₂	75	20 min	0	-	4
4	1Pd1Au/SiO ₂	75	20 min	3	89 : 11	7
5	1Pd2Au/SiO ₂	75	20 min	38	92 : 2	7
6	1Pd3Au/SiO ₂	75	20 min	59	94 : 6	9
7	1Pd5Au/SiO ₂	75	20 min	18	94 : 6	5
8	1Pd10Au/SiO ₂	75	20 min	10	93 : 7	6
9	1Pd3Au/SiO ₂	r.t.	3 h	4	93 : 7	3
10	1Pd3Au/Al ₂ O ₃	r.t.	3 h	1	-	13
11	1Pd3Au/CeO ₂	r.t.	3 h	6	94 : 6	5
12	1Pd3Au/ZrO ₂	r.t.	3 h	13	93 : 7	9
13	1Pd3Au/TiO ₂	r.t.	3 h	24	93 : 7	9
14	1Pd3Au/Nb ₂ O ₅	r.t.	3 h	45	92 : 8	10
15	1Pd5Au/Nb₂O₅	r.t.	1 h	85	93 : 7	7
16	Au/Nb ₂ O ₅	r.t.	3 h	1	-	5
17	Pd/Nb ₂ O ₅	r.t.	3 h	0	-	2

^aDetermined by GLC.

3-1-2. 基質適用範囲の検討

3-1-1 の検討で最も活性の高かった 1Pd5Au/Nb₂O₅ を用いて様々な α , β -不飽和ケトンのヒドロシリル化反応を行った (Table 2)。その結果、電子求引基・電子供与基がついた場合、または環状のケトンを用いた場合でも対応する生成物を概ね高い収率で得ることができた。しかし、3l や 3m、3n のようにカルボニル炭素にフェニル基を有さない基質は、*E* 体の方が多く生成されることがわかった。さらにその中でも 3l、3m においては 1, 2 付加の生成物も確認された。このことから本反応は、ヒドロシランが金属に解離吸着を行うが、その後の基質の挿入が、金属-H 間ではなく金属-Si 間で行われる修正 Chalk-Harrod 機構で進行していることが考えられる。また、様々な置換基を持ったヒドロシランを用いた場合のヒドロシリル化反応も検討した。その結果、HSi^{*n*}Bu₃ を用いた場合 5 h と、通常よりも長い反応時間を要した。また、HSiMe₂^{*t*}Bu、HSi(OEt)₃ を用いた場合は一晩時間を要する上、75 °C と高い反応温度を加える必要があった。これらの要因については後の反応機構の項で述べる。

Table 2. Scope of substrates^a



^a Isolated yields, figures in parentheses show Z/E ratio. ^b Reaction for 1 h. ^c Reaction for 3 h. ^d 1,4-addition/1,2-addition=65/35. ^e Reaction for 5 h. ^f Reaction at 75 °C, for 8 h.

3-2 触媒のキャラクタリゼーション

担持 PdAu 触媒が α , β -不飽和ケトンのヒドロシリル化反応に高い活性を示した要因、およびこの際の Pd/Au 比が及ぼす影響を明らかにするため、種々の分光学的を用いて触媒の構造解析を行った。

3-2-1. XRD と原子吸光測定

Pd/Au 比の異なる SiO₂ 担持 PdAu 触媒の XRD パターンを示す (Fig. 1)。これは fcc 構造を有する金属粒子の 111 面の回折線を示しているが、Pd/Au 比が小さくなるにつれ、ピーク位置が連続的に低角度側へシフトすることが確認された。Pd と Au はどちらも同じ結晶構造 (立方晶) と空間群を持っている (Table 3)。これよりどちらの金属も、格子定数を a 、面間隔を d とすると $a=\sqrt{3}d$ と表すことができるため、経験則であるベガード則に当てはめることができる。つまり面間隔と金属の組成比は比例関係にあるといえる。この関係と Bragg の式 $\lambda=2d\sin\theta$ を踏まえて今回の XRD 結果を考察すると、Pd/Au 比が小さくなるにつれ、ピーク位置が連続的に低角度側へシフトしたことは、段々と Pd 格子中の原子が均一に Au に置き換えられていること、すなわち本触媒の金属が合金を形成していると考えることができる。また、一般的に XRD は 2 nm 以下の結晶子径は検出されないが、今回の XRD 測定においては PdAu 合金に由来するピークのみが検出されたこと、また後述するように、HAADF-STEM より PdAu 合金の粒径は約 3 nm と算出されたこと、この 2 つを踏まえると、触媒上の PdAu 合金中のうち少なくともバルク全体の約 2/3 以上は均一にランダム固溶体を形成していることが考えられた。最後に、ピーク位置から算出される格子定数を、原子吸光分析を用いて算出された PdAu 合金中の Au の存在比に対してプロットしたところ、ベガード則から理論的に算出された格子定数と Au の存在比との関係がよく一致することがわかった (Fig. 2)。このことから、本触媒の合金は仕込み比通りに調製できていることが確認できた。

今回の (Table 3) のうち、結晶構造と空間群、格子定数は ICSD のカード情報から (Pd: No.01-088-2335、Au: No. 00-002-1095)、原子半径は田中貴金属工業のホームページ <http://pro.tanaka.co.jp/library/element/> から引用した。

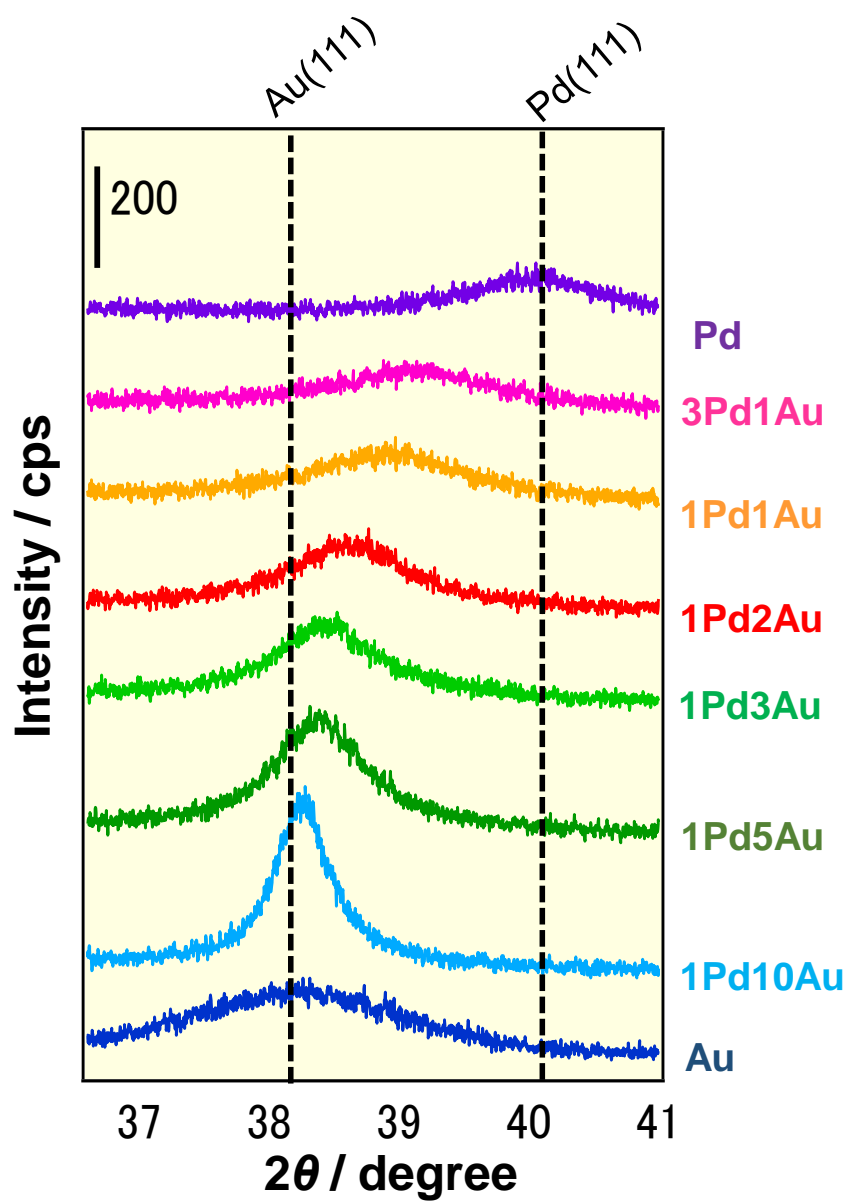


Figure 1. XRD patterns of SiO₂-supported PdAu alloy catalysts with different Pd/Au ratio.

Table 3. Crystalline data of Pd and Au.

	Pd	Au
Crystalline structure	fcc	fcc
Space group	Fm3m	Fm3m
Lattice parameter	$a=b=c=3.900 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	$a=b=c=4.068 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$
Atomic radius	1.37 \AA	1.44 \AA

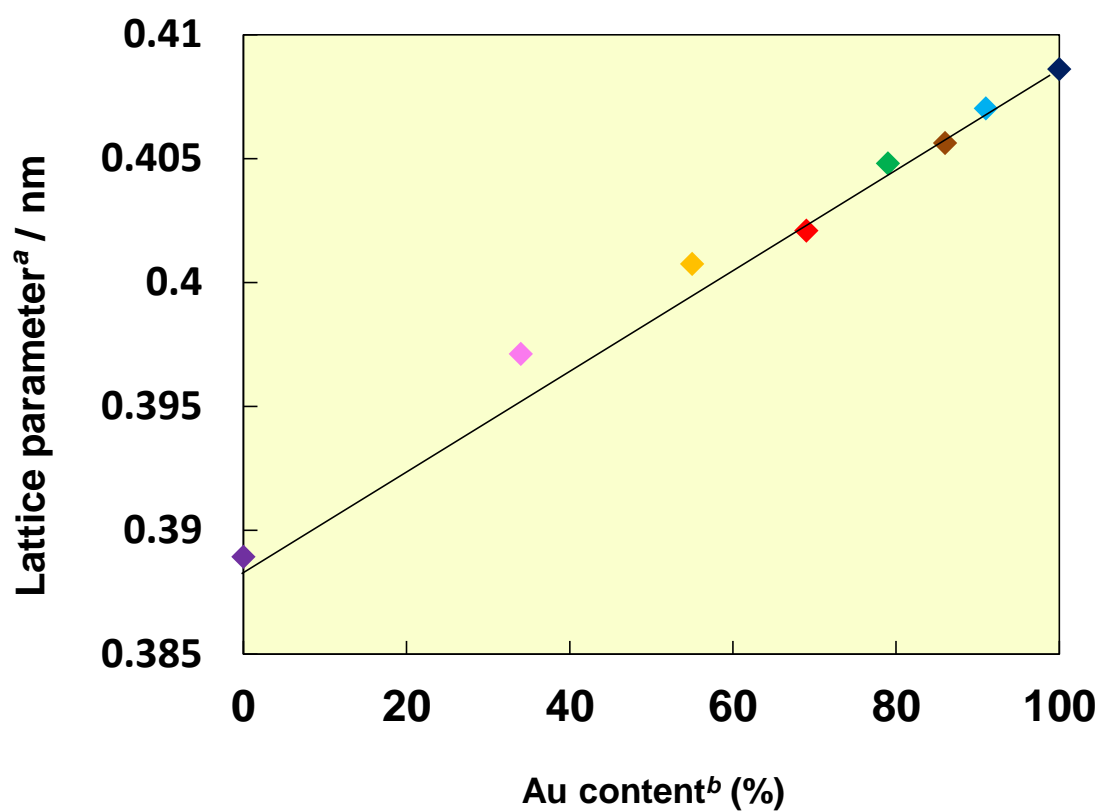


Figure 2. Dependence of lattice parameter of PdAu alloys on the relative composition of the Au amount. ^aLattice parameter calculated by using Bragg's equation, ^b Au content was estimated by atomic absorption analysis

3-2-2. HAADF-STEM

(a) 各比率ごと

Pd/Au 比の異なる SiO₂ 担持 PdAu 触媒の HAADF-STEM 像を示す(Fig. 3)。その結果、いずれの触媒も平均粒子径は 3 nm 程度と算出された。これより、Pd/Au 比を変化させてもそれぞれの粒子径に大きな差は認められないことから、活性の大きな変化は粒子径の変化によるものではない事が考えられた。

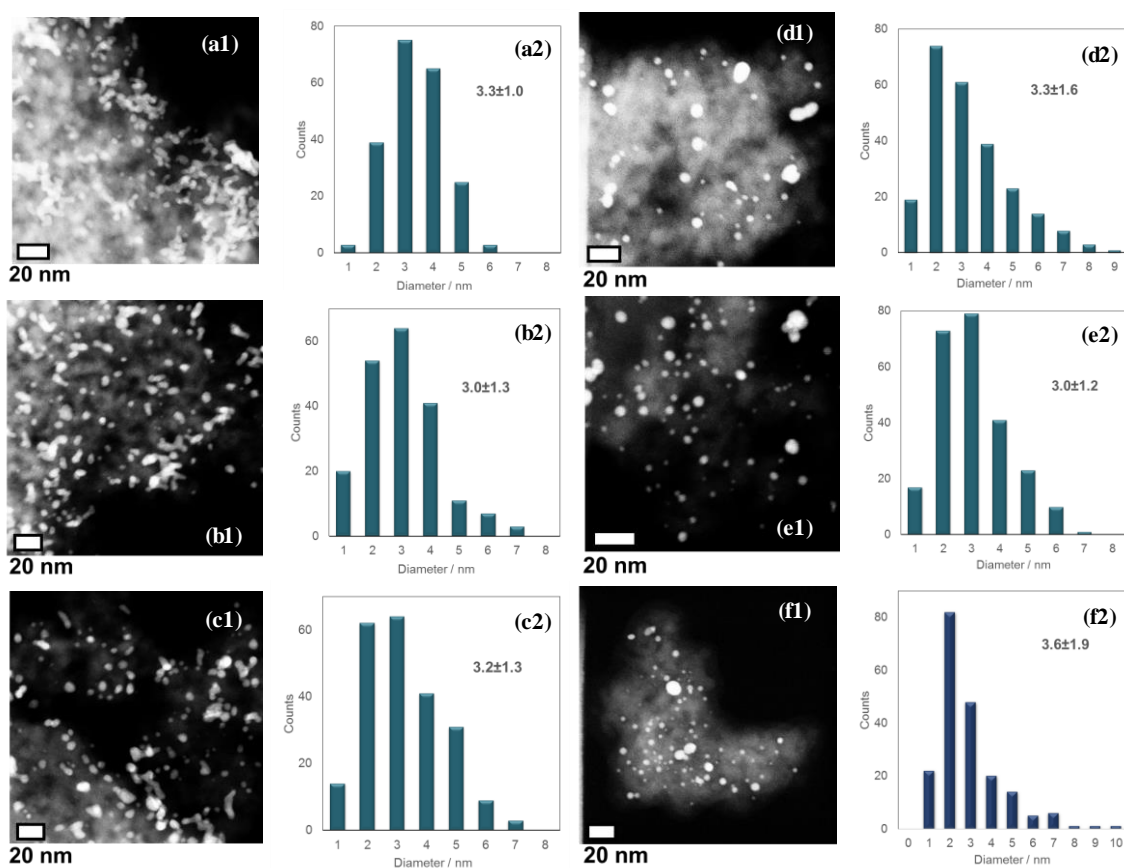


Figure 3. HAADF-STEM images of SiO₂-supported PdAu alloy catalysts with different Pd/Au ratio (a1)3Pd1Au, (b1)1Pd1Au, (c1)1Pd2Au, (d1)1Pd3Au, (e1)1Pd5Au, (f1)1Pd10Au, and (a2–f2) their particle size distribution histograms.

(b) 各担体ごと

Pd/Au 比を 1/3 に固定し、各担体を用いて調製した触媒の HAADF-STEM 像を示す(Fig. 4)。その結果、担体が変わっても粒子径は殆ど変わらないため、どの担体上にも同じ金属ナノ粒子が担持されていることが示唆された。

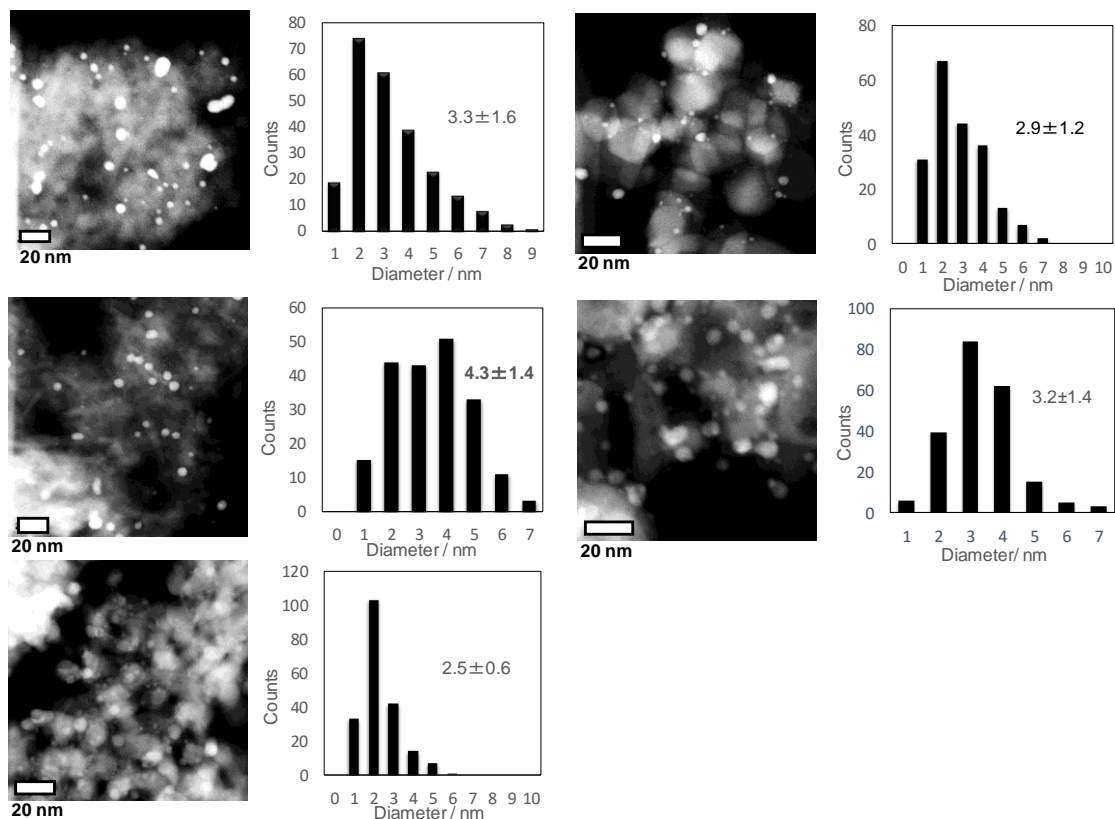


Figure 4. HAADF-STEM images of supported PdAu alloy catalysts on (a1) SiO_2 , (b1) Al_2O_3 , (c1) ZrO_2 , (d1) TiO_2 , (e1) Nb_2O_5 , and (a2–e2) their particle size distribution histograms.

3-2-3. XPS

触媒上の金属の電子状態を解析するため、Pd/Au 比の異なる SiO₂ 担持 PdAu 触媒の XPS 測定を行った。ここでは、各触媒の Au 4f 軌道の XPS スペクトルを示す(Fig. 5)。その結果、合金中の Pd/Au 比が増加するにつれて Au 4f 軌道のピーク位置が徐々に低エネルギー側へシフトすることが確認された。このことより Pd から Au への電荷移動が生じていること、さらに Pd/Au 比が大きい合金は Au が電子豊富状態にあることが示唆された(Fig. 5)。一方、各触媒の Pd 3d 軌道の XPS スペクトルを示す(Fig. 6)。また、Pd 3d 軌道の XPS スペクトルのカーブフィッティングにより得られたパラメータを表にまとめた(Table 4)。もともと 3d 軌道は 3/2、5/2 に分裂することが知られていて、その分裂幅は 2.25~2.30 eV、また面積比が 3d_{3/2}: 3d_{5/2}=2:3 である。今回算出した各パラメータでは、分裂幅が約 4.5 eV、面積比も最も近くても 2:4.8 と文献値と大きくかけ離れていることがわかった。つまり今回測定したスペクトルは Pd 3d 軌道とは別の由来のピークであることが示唆された。一方 Au の 4d_{5/2} 軌道のスペクトルの Binding energy が文献値 335 eV であった。このことから、Pd 3d_{5/2} 軌道が Au 4d_{5/2} 軌道によって埋もれてしまい、正確なフィッティングが行えなかったことが考えられた。

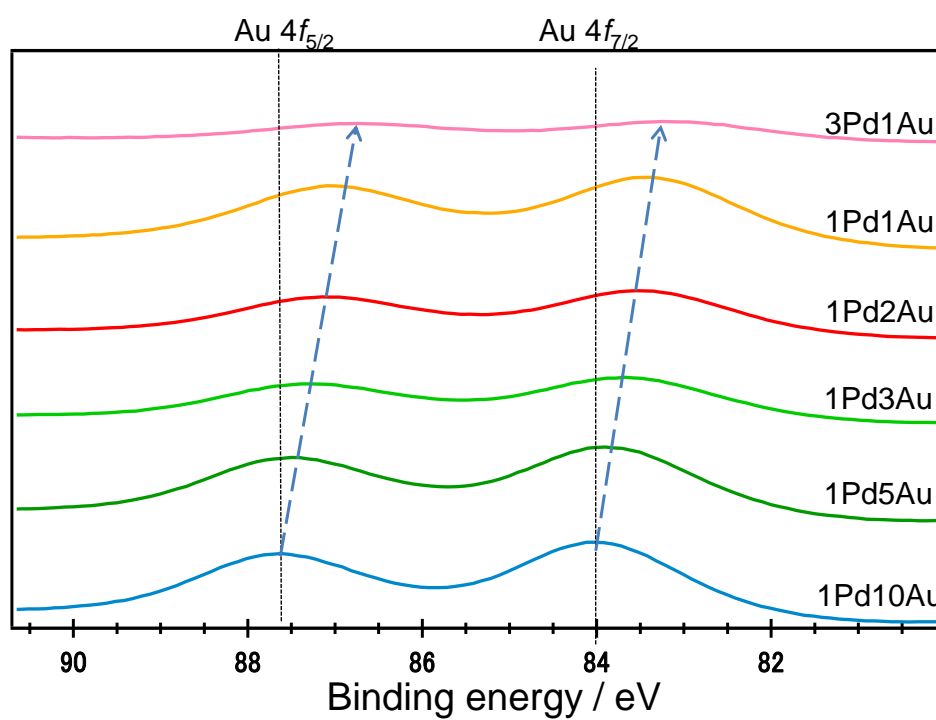


Figure 5. XP spectra around the Au 4f states of SiO₂-supported Pd-Au alloy catalysts with different Pd/Au ratio.

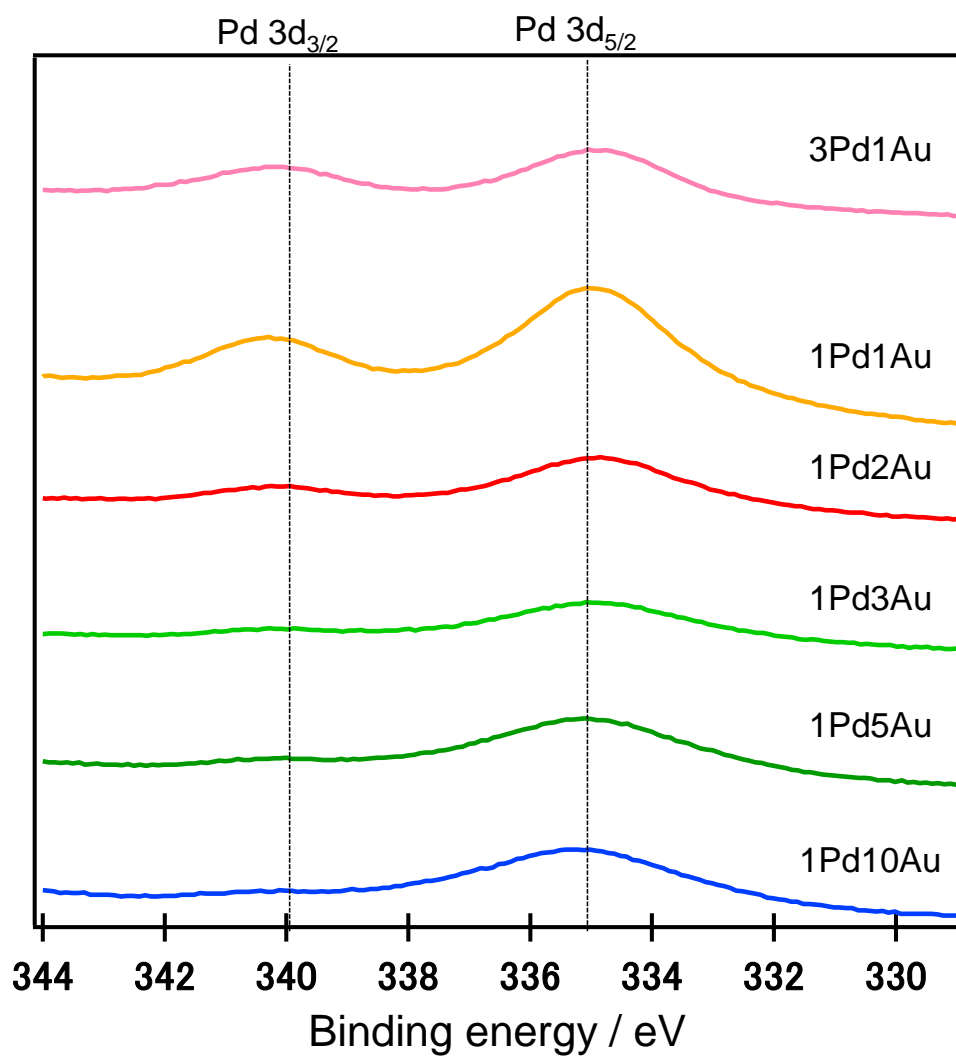


Figure 6. XPS spectra around the Pd 3d states of SiO₂-supported Pd-Au alloy catalysts with different Pd/Au ratio.

Table 4. The parameters calculated from XP spectra around the Pd 3d states of SiO₂-supported Pd-Au alloy catalysts with different Pd/Au ratio.

Pd:Au	Centre / eV	Intensity / cps	Width/2 / eV	Area / cps*eV	Ratio (%)
3:1	334.82	6476.07	1.38	1910	71
	340.16	3183.61	1.14	777	29
1:1	334.76	13262.3	1.57	4452	79
	340.26	5198.97	1.07	1187	21
1:2	334.62	5976.62	1.70	2176	87
	340.21	1546.07	0.96	317	13
1:3	334.70	4516.73	1.82	1780	92
	340.25	715.66	0.97	149	8
1:5	334.87	6444.81	1.92	2689	96
	340.33	599.943	0.81	106	4
1:10	334.96	6399.34	1.88	2646	98
	340.47	391.051	0.75	64	2

3-2-4. XAFS

触媒上の金属元素の電子状態と局所構造を詳細に調べるために、XAFS 測定を行った。XAFS は、吸収端の前後 50eV 付近に現れる、XANES 領域と、より高エネルギー側の EXAFS に区別できる。XANES からは、X 線を吸収した原子の電子状態や対称性といった情報を得ることができる。一方、EXAFS からは、吸収原子の近接原子の種類やその配位数および原子間距離などの局所構造に関する情報が得られる。なお測定の容易さから、今回の測定はすべて SiO₂ 担体を用いた触媒で行った。

(a) XANES スペクトルの解析 (Pd/Au 比)

Pd/Au 比を変えた時の Pd K-edge、Au L₃-edge それぞれの XANES スペクトルを示す(Fig. 7, 8)。Pd K-edge は 2s 軌道から空の 4d 軌道へ、Au L₃-edge は 2p 軌道から空の 5d 軌道への遷移にそれぞれ帰属され、それらの吸収はホワイトラインと呼ばれる。その強度は、遷移先の軌道の占有状態を反映している。Pd K-edge のホワイトライン周辺の拡大図では、各合金の Pd/Au 比が大きくなるにつれ、ホワイトライン強度が小さくなることが確認できた(Fig. 7 (b))。一方、Au L₃-edge のホワイトライン周辺の拡大図からは各合金の Pd/Au 比が小さくなるにつれ、ホワイトライン強度が大きくなることが確認できた(Fig. 8 (b))。この結果は、合金化によって Pd から Au への電荷移動が起こり、Pd は電子不足に、一方 Au は電子豊富な状態にあることを示している。この結果は、前途の XPS 測定の結果とよく一致していた。

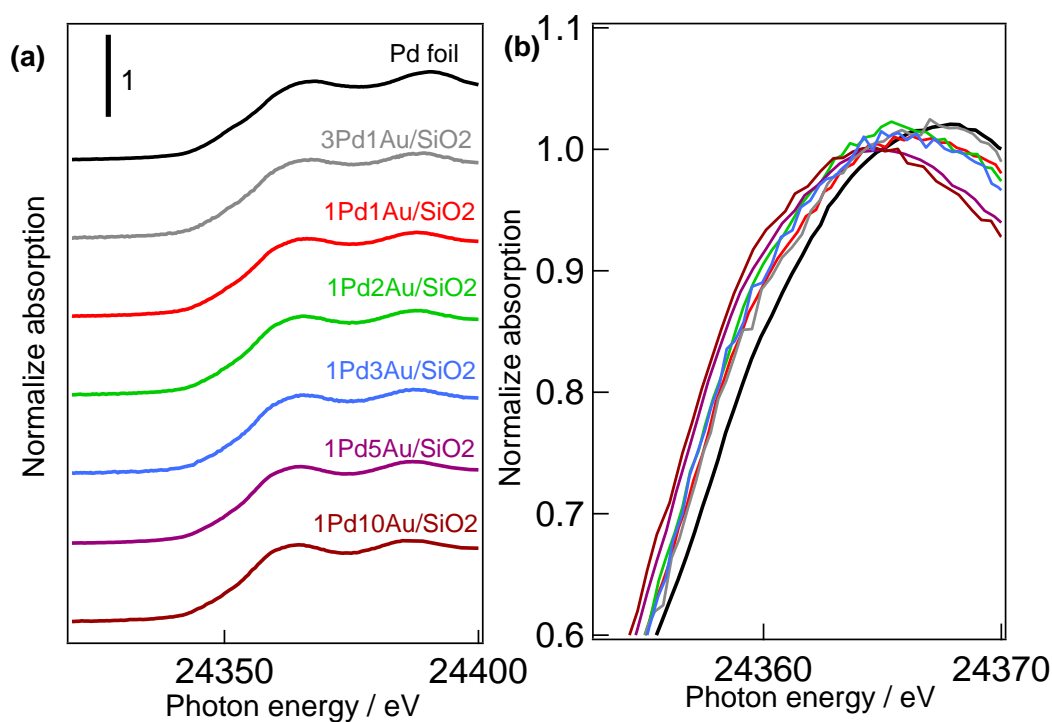


Figure 7. (a)Pd K-edge XANES spectra of Pd foil and SiO₂-supported PdAu alloy catalysts with different Pd/Au ratio (b)Enlarged Pd K-edge XANES spectra of Pd foil and SiO₂-supported PdAu alloy catalysts with different Pd/Au ratio

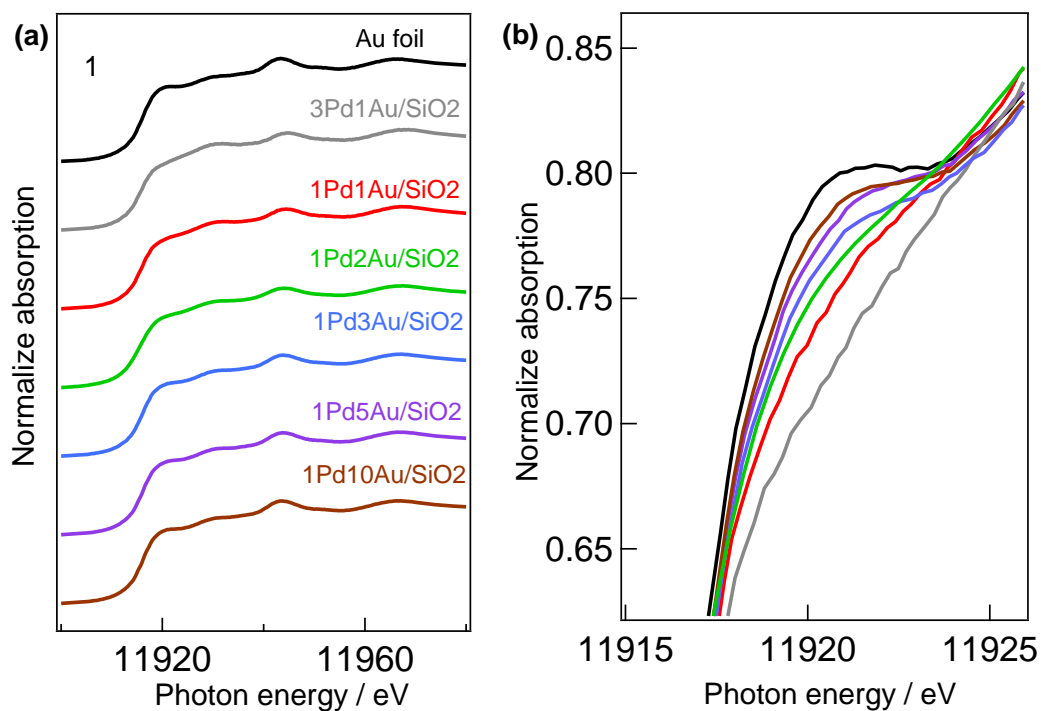


Figure 8. (a)Au L₃-edge XANES spectra of Pd foil and SiO₂-supported PdAu alloy catalysts with different Pd/Au ratio (b)Enlarged Au L₃-edge XANES spectra of Pd foil and SiO₂-supported PdAu alloy catalysts with different Pd/Au ratio

(b) XANES スペクトルの解析 (担体)

Pd/Au 比を 1/3 に固定し、担体を変えて調製した触媒(1Pd3Au/support)の XANES スペクトルを示す(Fig. 9, 10)。その結果、Pd K-edge においては担体別では、前述した反応結果で高い収率を示す傾向のあった 1Pd3Au/TiO₂、1Pd3Au/Nb₂O₅ が、他の担体と比較して僅かにホワイトライン強度が大きかった(Fig. 9 (b))。Au L₃-edge においては 1Pd3Au/SiO₂ を除いてホワイトライン強度にほとんど変化はなかった(Fig. 10 (b))。これらの結果より、本反応において電子不足状態の Pd が活性に影響を及ぼしていることが考えられた。

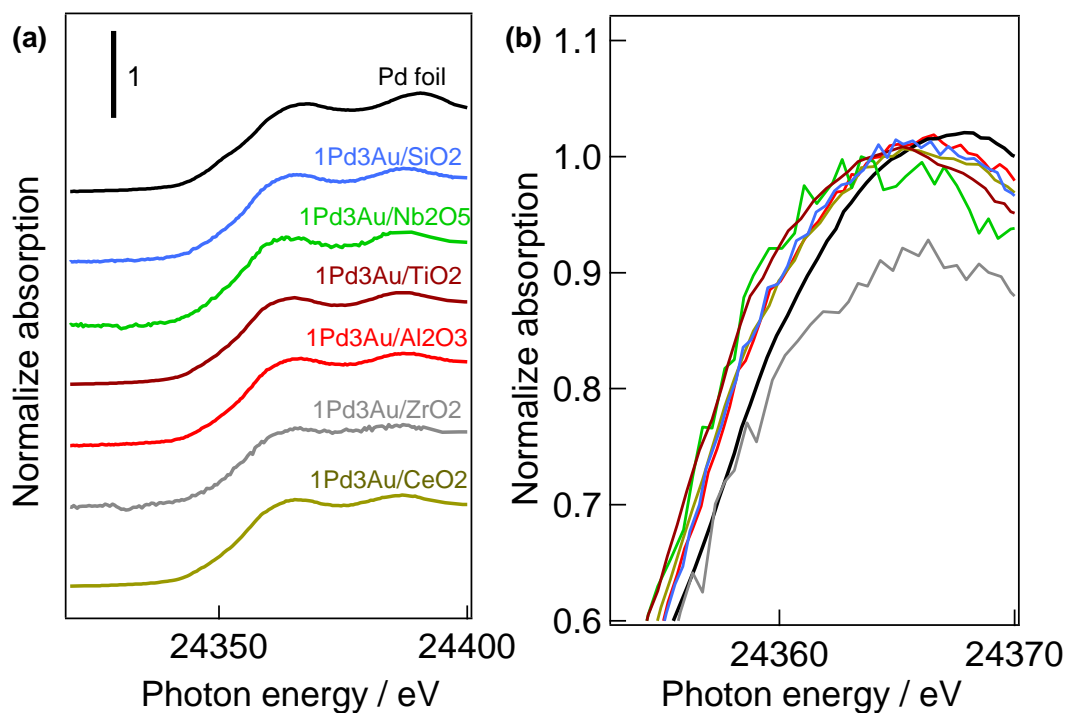


Figure 9. (a)Pd K-edge XANES spectra of Pd foil and SiO₂-supported PdAu alloy catalysts with different support (b)Enlarged Pd K-edge XANES spectra of Pd foil and SiO₂-supported PdAu alloy catalysts with different support

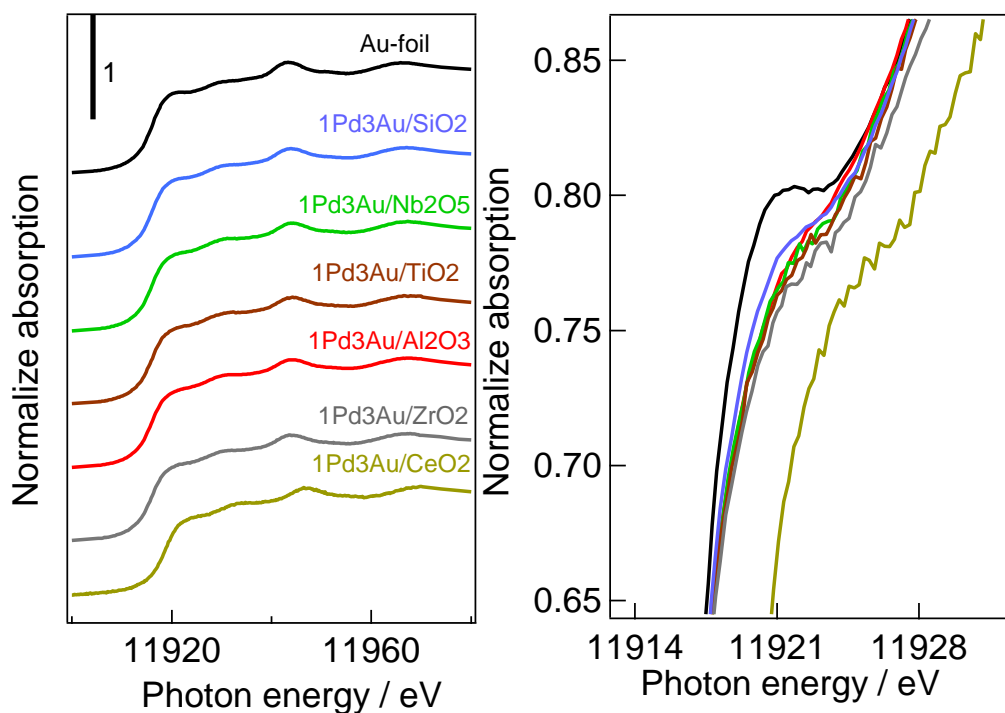


Figure 10. (a)Au L₃-edge XANES spectra of Au foil and SiO₂-supported PdAu alloy catalysts with different support (b)Enlarged Au K-edge XANES spectra of Au foil and SiO₂-supported PdAu alloy catalysts with different support.

(c) 本触媒における EXAFS スペクトルカーブフィッティングの前提条件

EXAFS スペクトルのカーブフィッティングを行った。ここでフィッティングを行う際、本触媒の合金は、ランダム固溶体であることを仮定した場合の、3つの条件(Table 5)がすべて誤差の範囲内で満たすことを前提にフィッティングを行った。(a)Au-Pd 間の結合距離($r_{\text{Au-Pd}}$)と Pd-Au 間の結合距離($r_{\text{Pd-Au}}$)とが等しいこと。(b)Pd からみた Au の配位数 $\text{C.N.}(\text{Pd-Au})$ と Au からみた Pd の配位数 $\text{C.N.}(\text{Au-Pd})$ が、組成比に関する関係($X_{\text{Au}} / X_{\text{Pd}}$ は合金中の Pd と Au のモル比の割合)を満たすこと。(c)Au-Pd 間($\sigma_{\text{Au-Pd}}$)、Pd-Au 間のデバイワラー因子($\sigma_{\text{Pd-Au}}$)が等しいことの3つである。

今回カーブフィッティングから得られたパラメータ(Table 6)と、(b)の値についてまとめた表(Table 7)を示す。Table 6 より、(a)と(b)を、Table 7 より(b)を、それぞれ誤差の範囲内で満たした状態で本触媒の EXAFS スペクトルをカーブフィッティングすることができた。これより本触媒においては、ランダム固溶した Pd-Au 合金ナノ粒子が形成されていることが示唆された。

Table 5. Condition expressions of alloying randomly.

$$\begin{aligned} (a) \quad & r_{\text{Au-Pd}} \cong r_{\text{Pd-Au}} \\ (b) \quad & N_{\text{Pd-Au}} / N_{\text{Au-Pd}} \cong X_{\text{Au}} / X_{\text{Pd}} \\ (c) \quad & \sigma_{\text{Au-Pd}} \cong \sigma_{\text{Pd-Au}} \end{aligned}$$

Table 6. The curve-fitting results of the Pd K- and Au L₃-edge EXAFS data for SiO₂-supported PdAu catalysts.

samples	edge	scatter	C.N.	C.N. sum	$r / 10^{-1}$ nm	$\Delta E / \text{eV}$	σ^2
Pd foil	Pd K	Pd	12	12	2.75	-0.8(0.2)	0.006
Pd/SiO ₂	Pd K	Pd	7.5	7.5	2.74	-0.3(0.7)	0.003
3Pd1Au/SiO ₂	Pd K	Pd	3.5	9.3	2.77	-2.5(1.3)	0.008
		Au	5.8		2.77		
	Au L ₃	Pd	5.6	10.9	2.79	4.5(0.9)	0.005
		Au	5.3		2.81		
1Pd1Au/SiO ₂	Pd K	Pd	2.3	9.1	2.79	-2.6(1.3)	0.008
		Au	6.8		2.80		
	Au L ₃	Pd	4.3	11.1	2.81	4.8(0.7)	0.004
		Au	6.8		2.83		
1Pd2Au/SiO ₂	Pd K	Pd	1.6	9.4	2.82	-0.6(0.9)	0.002
		Au	7.8		2.81		
	Au L ₃	Pd	3.0	10.5	2.81	4.4(0.4)	0.001
		Au	7.5		2.84		
1Pd3Au/SiO ₂	Pd K	Pd	1.4	10.2	2.84	-0.6(0.7)	0.005
		Au	8.8		2.83		
	Au L ₃	Pd	1.4	10.3	2.85	4.3(0.3)	0.003
		Au	8.9		2.84		
1Pd5Au/SiO ₂	Pd K	Pd	0.7	9.5	2.84	0.1(1.5)	0.005
		Au	8.8		2.83		
	Au L ₃	Pd	1.0	10.2	2.82	4.5(0.6)	0.008
		Au	9.2		2.84		
1Pd10Au/SiO ₂	Pd K	Pd	-	9.5	-	-1.4(1.0)	0.002
		Au	9.5		2.84		
	Au L ₃	Pd	0.4	10.6	2.82	4.4(0.3)	0.001
		Au	10.2		2.85		
Au/SiO ₂	Au L ₃	Au	9.8	9.8	2.84	-0.3(0.7)	0.003
Au foil	Au L ₃	Au	12	12	2.86	3.5(0.2)	0.006

C.N.: Coordination number, ΔE : threshold energy difference, r : bond distance, The σ^2 (Debye-Waller factor) values for Pd-Pd, Pd-Au, (and Au-Pd). and Au-Au.

Table 7. The value of $N_{\text{Pd-Au}} / N_{\text{Au-Pd}}$, and $X_{\text{Au}} / X_{\text{Pd}}$ in the Pd K- and Au L₃-edge EXAFS data for SiO₂-supported PdAu catalysts.

xPdyAu/SiO ₂	$N_{\text{Pd-Au}} / N_{\text{Au-Pd}}$	$X_{\text{Au}} / X_{\text{Pd}}$
3Pd1Au	1.03	0.40
1Pd1Au	1.62	1.11
1Pd2Au	2.60	2.2
1Pd3Au	6.28	3.25
1Pd5Au	8.8	7
1Pd10Au	23.75	14

The value of $X_{\text{Au}} / X_{\text{Pd}}$ estimated by atomic absorption analysis.

(d) EXAFS スペクトルの解析 (Pd/Au 比)

Pd/Au 比を変えた時のそれぞれの EXAFS スペクトルを示す(Fig. 11-14)。(Fig. 11)、(Fig. 13)は Au L₃-edge、Pd K-edge それぞれの振動スペクトルを表し、(Fig. 12)、(Fig. 14)にはそれらの拡大図を示す。解析の結果、Pd/Au 比が変化しても変わるのは位相のみで、スペクトル自体の形にほとんど変化が見られなかった(Fig. 11, 13)。つまり PdAu 合金はどの組成比でも同じ原子配列を持つことが考えられた。また、組成比が変わるにつれてスペクトルの位相が変わり、例えば Pd foil と 1Pd10Au、または Au foil と 3Pd1Au とを比べると、位相がちょうど π 分の差があることがわかった(Fig. 12, 14)。金属中の元素の重さが重くなるほど、振動の位相に関する位相シフトは大きくなるため、このことから本触媒中の金属は合金化されたことが示唆できる。

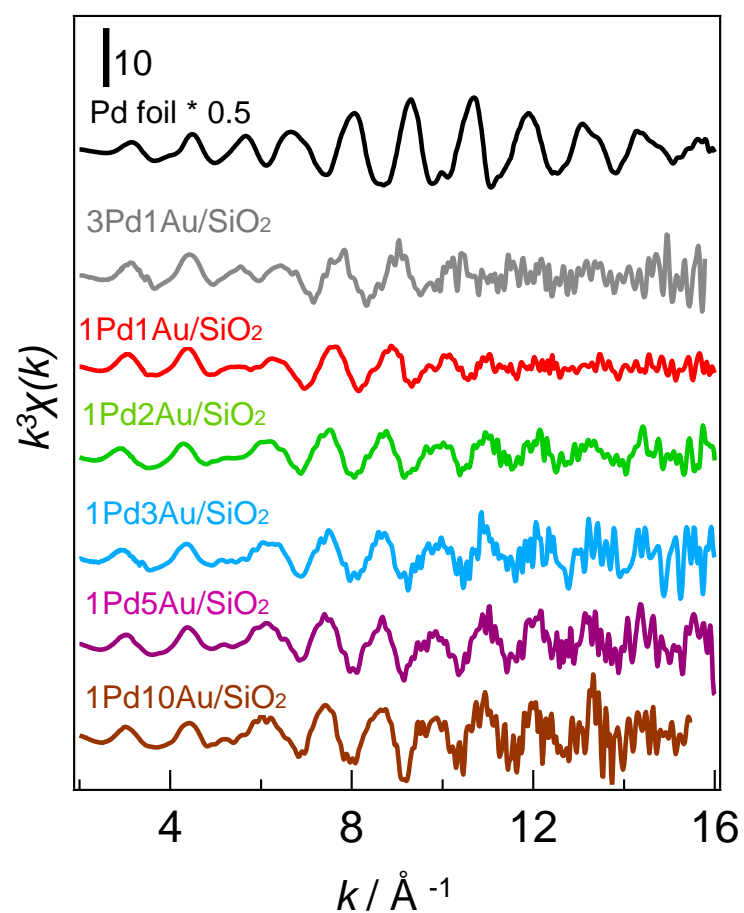


Figure 11. k^3 -weighted EXAFS oscillation at the Pd K-edge of Pd foil and SiO_2 -supported PdAu alloy catalysts with different Pd/Au ratio.

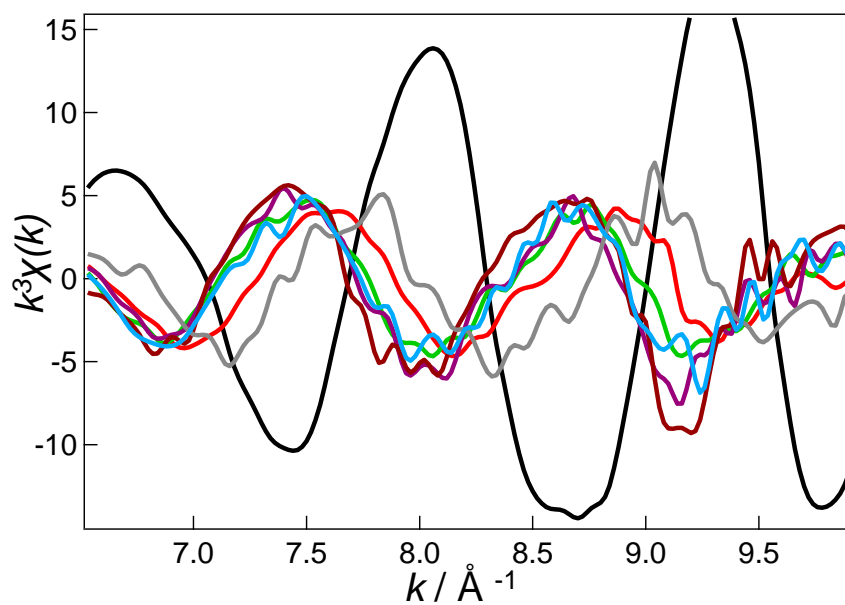


Figure 12. Magnification of k^3 -weighted EXAFS oscillation at the Pd K-edge of Pd foil and SiO_2 -supported PdAu alloy catalysts with different Pd/Au ratio. (no off set).

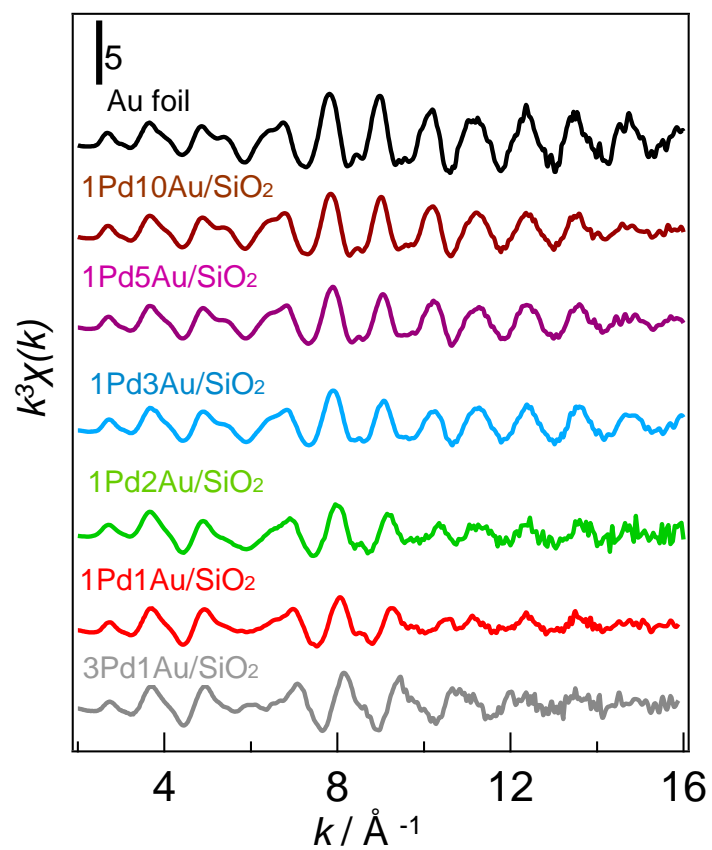


Figure 13. k^3 -weighted EXAFS oscillation at the Au L_3 -edge of Au foil and SiO_2 -supported PdAu alloy catalysts with different Pd/Au ratio.

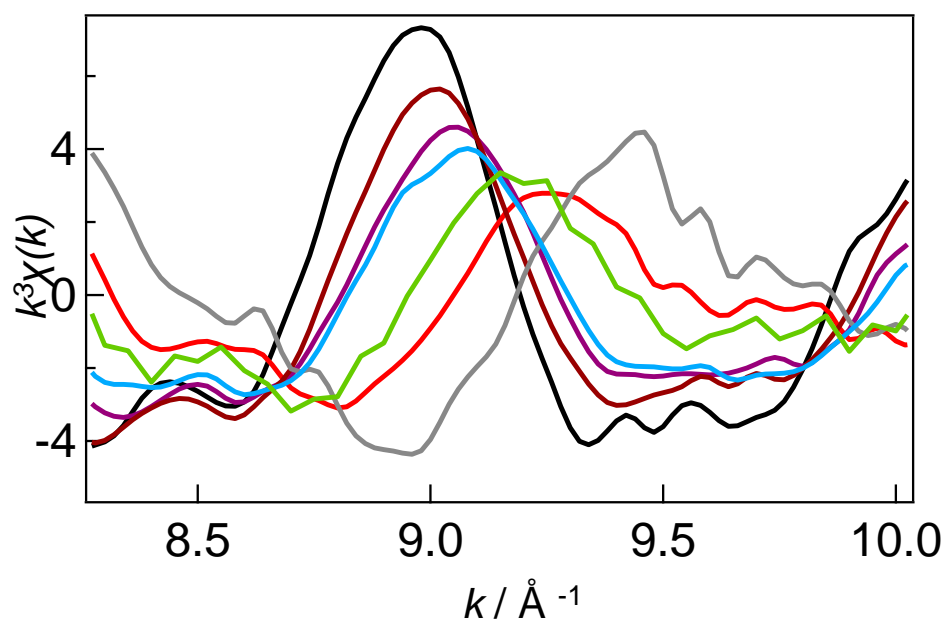


Figure 14. Magnification of k^3 -weighted EXAFS oscillation at the Au L_3 -edge of Au foil and SiO_2 -supported PdAu alloy catalysts with different Pd/Au ratio. (no off set).

(e) EXAFS スペクトルの解析 (担体)

Pd/Au 比を 1/3 に固定し、担体を変えて調製した触媒(1Pd3Au/support)の Pd K-edge と Au L₃-edge それぞれの EXAFS 振動スペクトルを示す(Fig. 15-18)。その結果、Pd K-edge と Au L₃-edge とともに foil の状態とは異なる位相と形のスペクトルを示した(Fig.15, Fig.17)。つまり合金化によって Pd または Au 単味の場合とは異なる金属構造を有することがわかった。また、担体が変わっても振動の形がほぼ一致していたことから、担体上にはすべて同じ構造の金属が担持されていることが示唆された(Fig. 16, 18)。ただし Pd K-edge においては Pd が Nb と Zr とともに原子番号が近いこと、さらに触媒中の Pd の含有量も少なかったため、Nb₂O₅ と ZrO₂ 担体でははっきりとしたスペクトルを観測することができなかった。

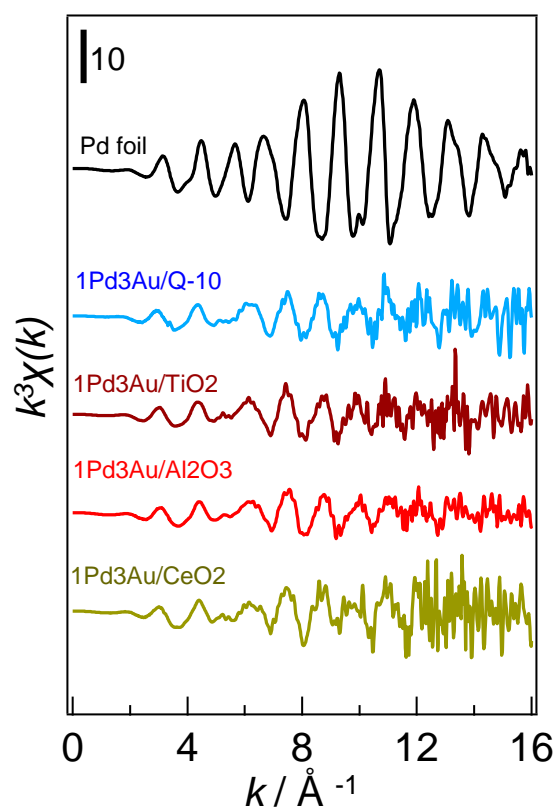


Figure 15. k^3 -weighted EXAFS oscillation at the Pd K-edge of supported PdAu alloy catalysts with different support. (off set)

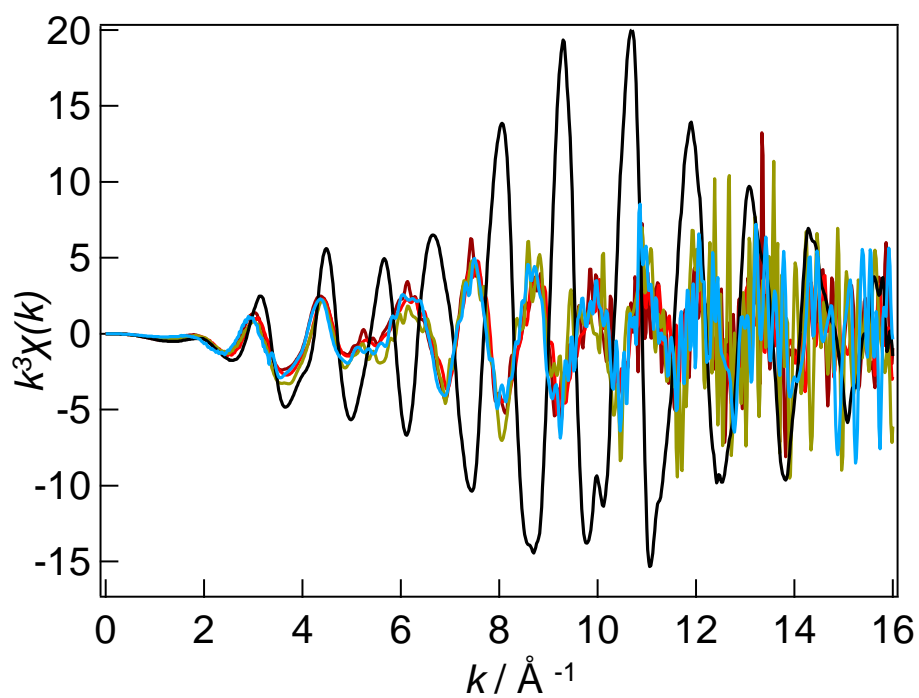


Figure 16. k -weighted EXAFS oscillation at the Pd K-edge of supported PdAu alloy catalysts with different support. (no off set)

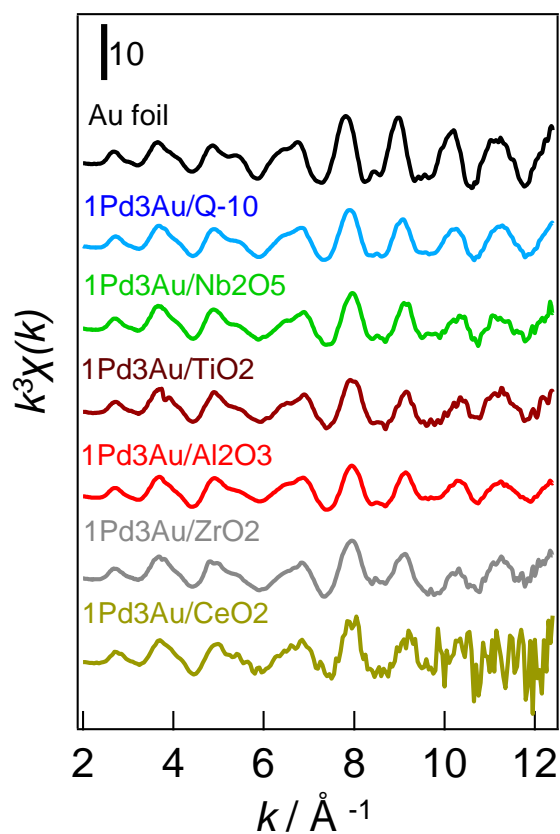


Figure 17. k^3 -weighted EXAFS oscillation at the Au L_3 -edge of supported PdAu alloy catalysts

with different support.(off set)

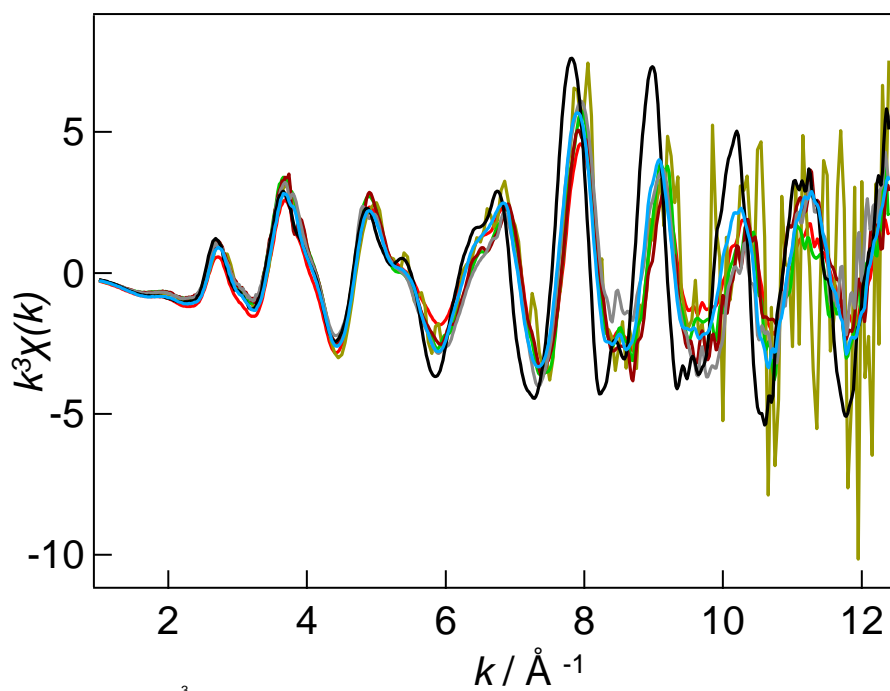


Figure 18. k^3 -weighted EXAFS oscillation at the Au L_3 -edge of supported PdAu alloy catalysts

with different support. (no off set)

(f) EXAFS の解析結果

カーブフィッティングによって得られたパラメータを整理した結果を示す(Fig. 19)。左には Au L₃- edge から算出した C.N.(Au-Au)と C.N.(Au-Pd)、右には Pd K-edge から算出した C.N.(Pd-Au) C.N.(Pd-Pd)を合金中の Au の含有量に対してプロットした図を示す(Fig. 19 (a), (b))。この結果より、合金中の Pd 含有量が減少するにつれ、C.N.(Au-Au)と C.N.(Pd-Au)が増加するのに対し、C.N.(Au-Pd) と C.N.(Pd-Pd)は減少することが確認できた。このことから、合金中の Pd 含有量が減少するにつれ、Pd 原子が Au 原子によって希釈されていくような合金のモデルが考えられた(Fig. 19 (c))。特に Pd:Au 比が 1:5 や 1:10 などのように Pd/Au 比が低い合金中では、Pd 原子が Au ナノ粒子中で単原子状に孤立したサイトを多く有すると考えられた。

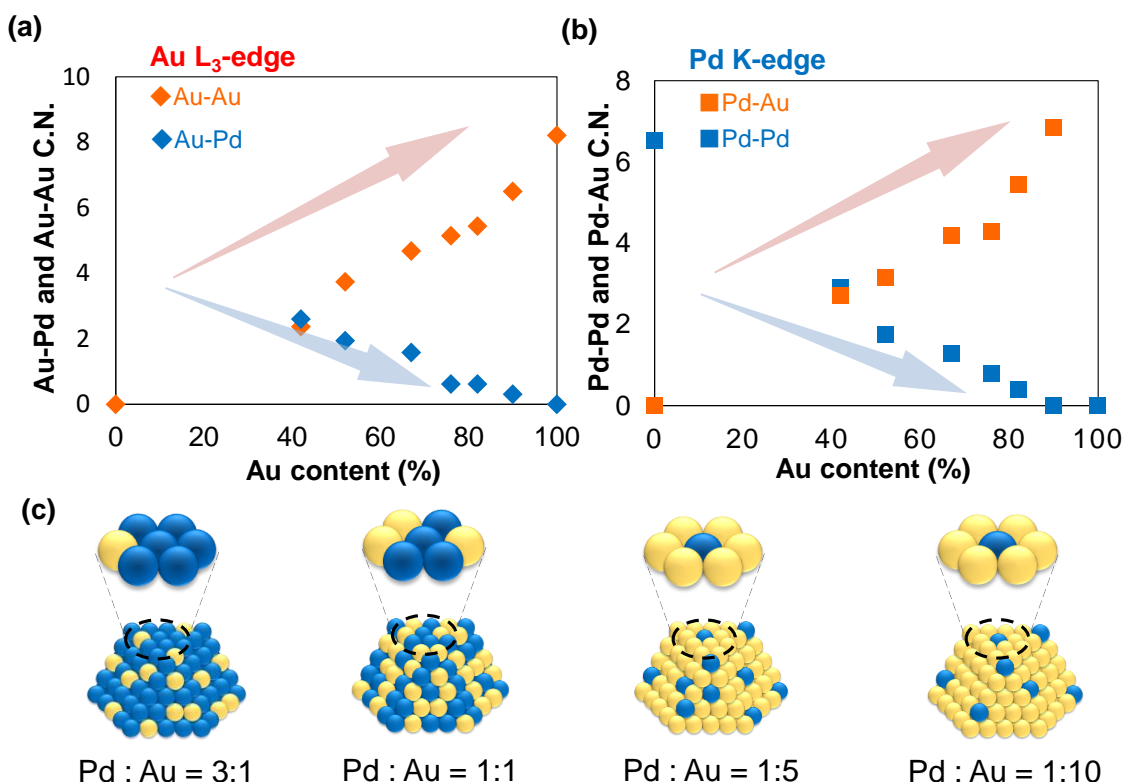


Figure 19. (a) Relationship between Au content in PdAu/SiO₂ with their Au-Pd (◆) and Au-Au (◇) coordination numbers estimated by Au L₃-edge XAFS analysis. (b) Relationship between Au content in PdAu/SiO₂ with their Pd-Pd (■) and Pd-Au (□) coordination numbers estimated by Pd K-edge XAFS analysis. (c) Possible transition of PdAu alloy structure every Pd/Au.

(g) EXAFS 結果と TOF の相関

ここには Au-L3 edge から算出した C.N.(Au-Au)と C.N.(Au-Pd)を用いて、その時の Pd 一個あたりの Au の数と、Pd1mmol あたりの TOF をそれぞれ各比率を横軸としてプロットしたときの結果を示す(Fig. 20)。その結果、これらの値に相関関係が見られたことから、Pd が Au 原子によって孤立したサイトが本反応に高い活性を示す要因であることを強く示唆している。

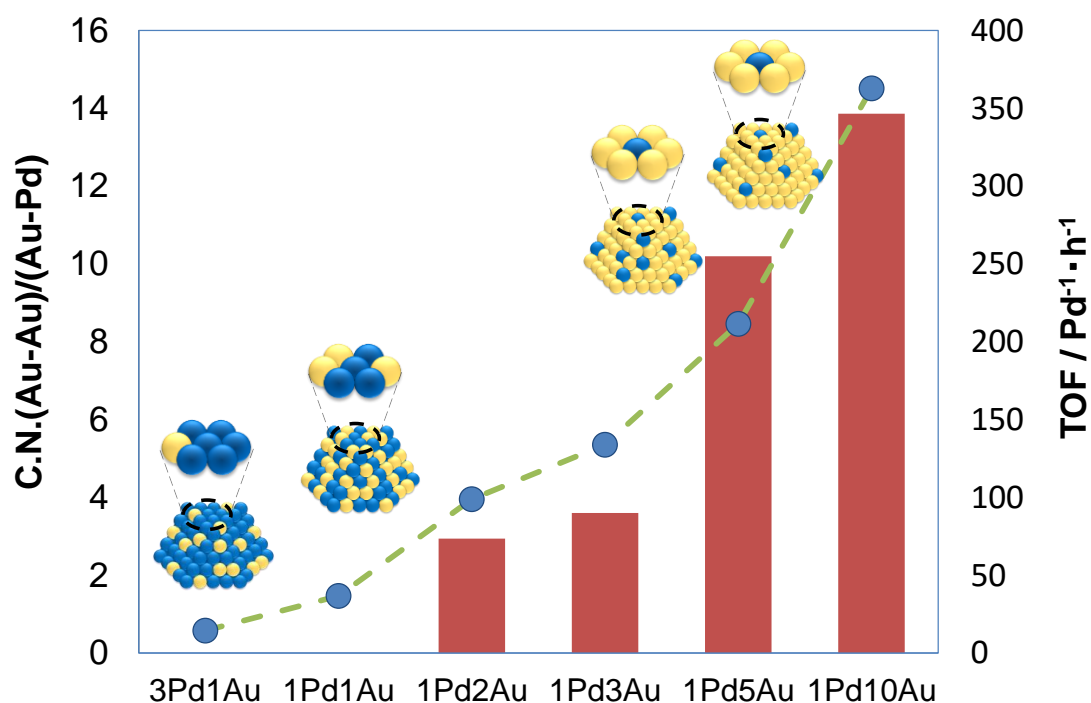


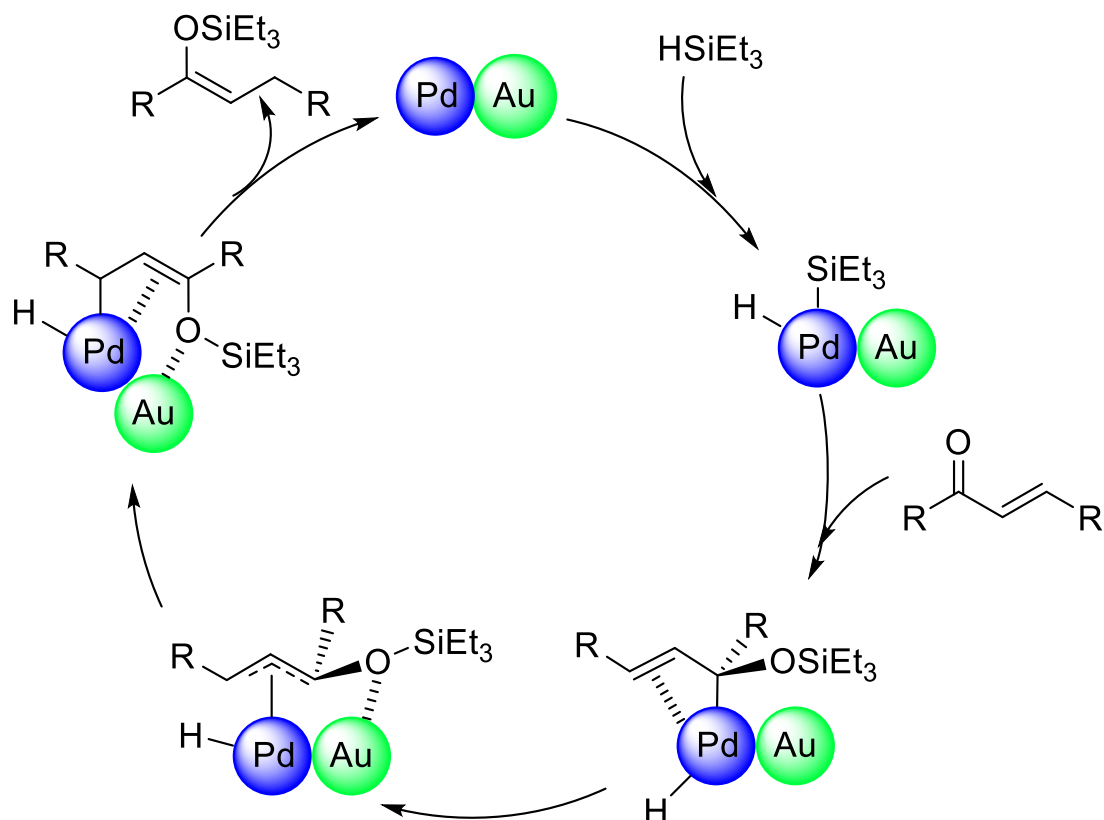
Figure 20. Relationship between Au-Au/Au-Pd coordination numbers ratio with catalytic activity toward the hydrosilylation of chalcone.

3-3 反応機構と速度論実験

3-3-1. 反応機構

以上の検討から、本反応の考えられる反応機構を示す(Scheme 1)。この反応は、まずヒドロシランがパラジウム上に解離吸着をする。そして α,β -不飽和ケトンのカルボニル基が Pd-Si 間へ挿入し、このような σ -アリル中間体が形成される。この中間体が π -アリル状態を経てさらに別の σ -アリル中間体が形成される。最後に還元的脱離が生じてシリルエノールエーテルが生成したと考えられる。3l、3m のようにカルボニル炭素にフェニル基を持たない基質の場合 1,2-付加の精製が確認された。これはフェニル基と金属間の立体障害によって起こる、アリル中間体の共鳴構造の変化が非常に遅くなることで、この変化が起こる前に基質が還元的脱離を起こしてしまうためだと考えられる。また、Z 体の生成物が選択的に生成された要因として、Au とカルボニル酸素との結合が起因していることが考えられた。Au はナノ粒子化するとルイス酸性をもつため、不対電子を持つ酸素と結びつくことで立体が維持されたためである。3s が高温かつ長時間反応を行ったにも関わらず低い収率となったのは、カルボニル酸素に加えて 3 つのエトキシ基中の酸素も Au 原子と結合してしまい還元的脱離が阻害されたためだと考えられる。

Scheme 1. Proposed mechanism for 1,4-hydrosilylation of α,β -unsaturated ketones over supported PdAu catalyst.



3-3-2. 速度論実験

ここで、この反応段階の律速段階を検討するために速度論実験を行った。各基質、触媒ごとに濃度を変更し、それぞれの初速度の傾きを算出した。縦軸は、反応の経時変化の傾き、横軸は各項の濃度でプロットした(Fig. 21)。その結果、カルコン、トリエチルシランともに反応次数がほぼ0に近い値となった。一方、触媒の量を変えた時の反応次数は1.60となった。以上の結果から、速度式は以下のように近似することができ、本反応は基質の濃度には影響されず触媒の量だけに依存することがわかった。

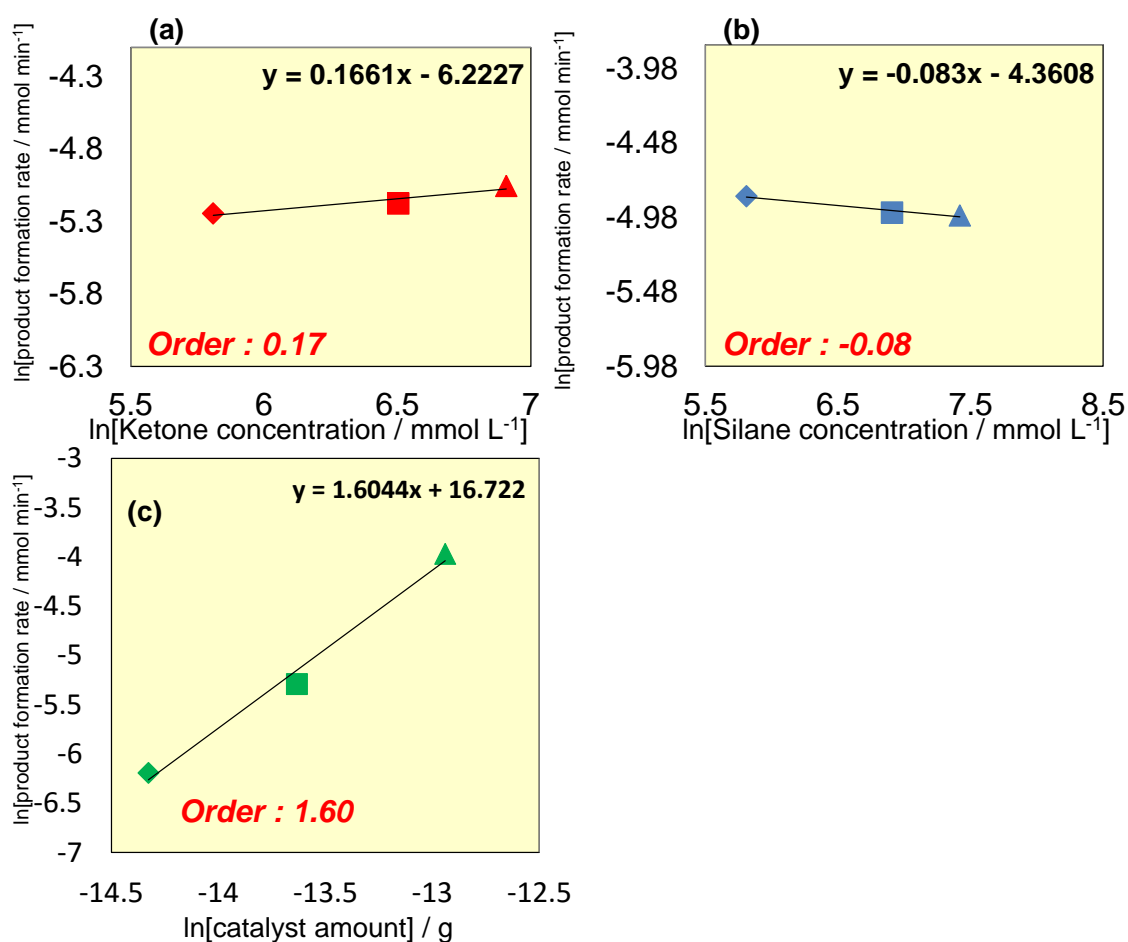
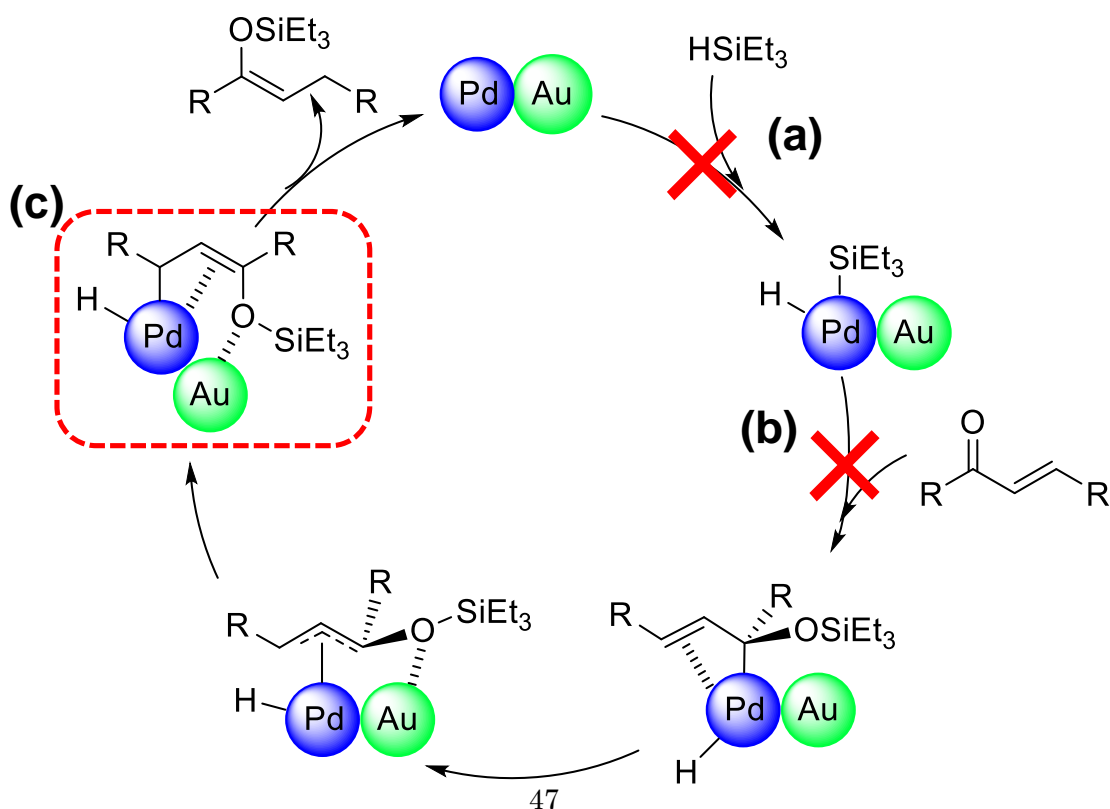


Figure 21. Experiment of reaction kinetics (a) Relationship between product formation rate and chalcone concentration. (b) Relationship between product formation rate and triethylsilane concentration. (c) Relationship between product formation rate and catalyst concentration.

3-3-3. 反応機構の律速段階

先程の反応機構のうち、基質に関わる段階は(a)と(b)の段階、触媒に関わる段階は(a)と(c)の段階。今回行った速度論実験より、速度式は $r = [\text{catalyst}]^{1.60}$ と近似でき、反応速度に影響を与えるのは触媒量のみであったため、本反応の律速段階は最後の c の還元的脱離の段階であることがわかった(Scheme 2)。つまり今回、本反応において合金触媒を用いて高い活性を示したのは、合金化によってこの還元的脱離の段階が促進したためと言える。合金化による効果は、金属中の構造的な効果と電子的な効果の 2 つで説明できる。一つ目の構造的な変化については、Pd 原子が自身よりも原子半径の大きい Au 原子によって孤立することで、Pd 原子周辺の嵩高さが増して、脱離が促進されたことである(Fig. 22)。二つ目の電子的な効果については、Pd が電気陰性度の差により Au への電荷移動が生じたことである。これによって Pd は電子不足となり、最後の還元的脱離が促進されたと考えられる。この電荷移動については前述の通り XPS と XANES の解析で示唆されている。担体が、 Nb_2O_5 のときに最も高い活性を示したのは、 Nb_2O_5 のもつルイス酸が Au の電子を奪うことで、Au から Pd への電荷移動を再び促進させたためだと考えられる。

Scheme 2. Proposed Rate-determining step for 1,4-hydrosilylation of α,β -unsaturated ketones over supported PdAu catalyst.



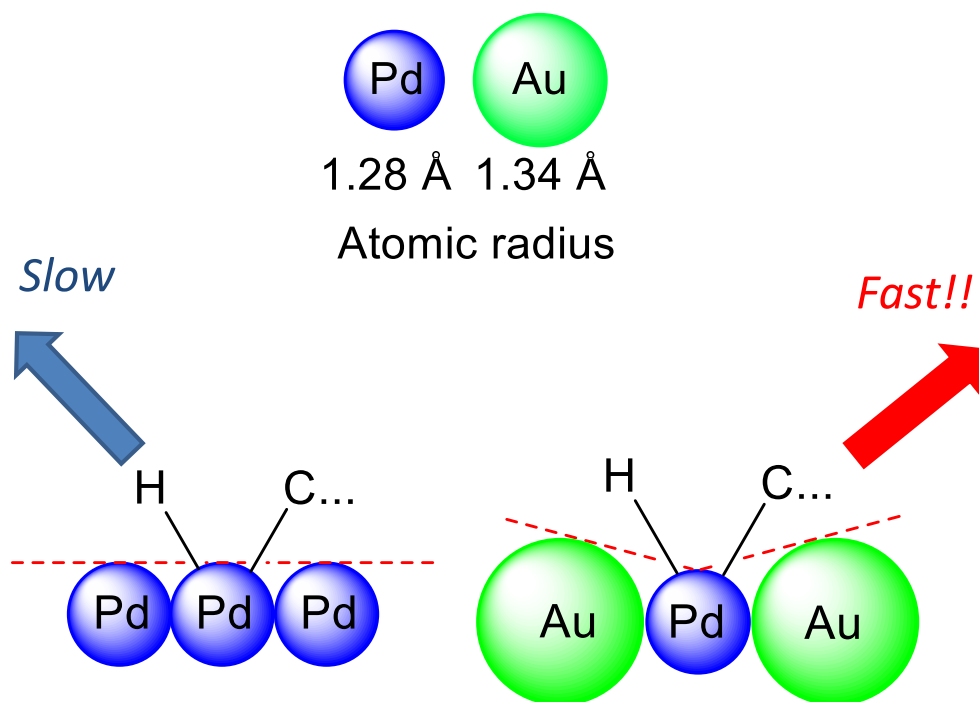
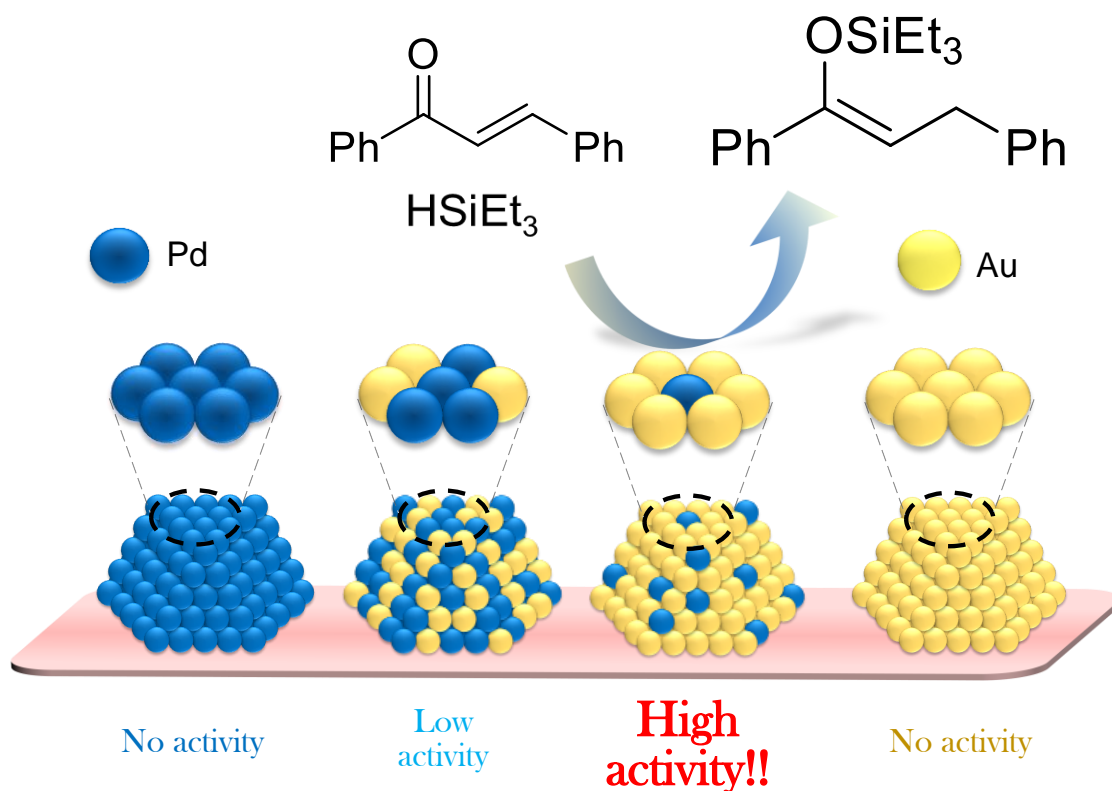


Figure 22. Proposed steric effect of alloying.

第 4 章 結論

以上、本研究より担持 PdAu 合金触媒が常温下での α,β 不飽和ケトンのヒドロシリル化反応において高い活性を示した。この要因を分光学的手法を用いて検討した結果、Pd/Au 比が低いとき、Au 原子に周りを囲まれ孤立した Pd 原子が生じ、これが本反応における活性サイトであることがわかった。



参考文献

- (1) Trost, B. M.; Ball, Z. T. *Synthesis* **2005**, 853–887.
- (2) Guo, W.; Pleixats, R.; Shafir, A.; Parella, T. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 89-99.
- (3) Reddy, C. B.; Shil, A. K.; Guha, N. R.; Sharma, D.; Das, P. *Catal. Lett.* **2014**, 144, 1530–1536.
- (4) Ishikawa, Y.; Yamamoto, Y.; Asao, N. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2902-2905.
- (5) Hamze, A.; Provot, O.; Brian, J.; Akami, M; *Synthesis* **2007**, 13, 2025-2036
- (6) Gryparis, C.; Kidonakis, M.; Stratakis, M. *Org. Lett.* **2013**, 15, 6038-6041.
- (7) Wu, Y.; Sun, J.; et al *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5632-5635.
- (8) Xuan, Q.; Ren, C.; Lui, L.; Wang, D.; Li, C.; *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 5871-5874.
- (9) Dierick, S.; Vercruysse, E.; Berthon-Gelloz, G.; Marko, Istvan.; *Chem. Eur.* **2015**, 21, 1-7.
- (10) Sun, J.; Wu, Y.; et al *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13835-13842.
- (11) Pascu, O.; Liautard, V.; Vaultier, M.; Pucheault, M.; Aymonier, C.; *RSC. Adv.* **2014**, 4, 59953-59960.
- (12) Belger, C.; Plietker, B.; *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5419-5421
- (13) Walter, M.; Cook, M. et al. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 4488-4502.
- (14) Chauhan, M.; Hauck, B. J.; Keller, L. P.; Boudjouk, P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 645, 1-13.
- (15) Psyllaki, A.; Lykakis, I.; Stratakis, M. *Tetrahedron* **2012**, 68, 8724-8731.
- (16) Kidonakis, M.; Stratakis, M. *Org. Lett.* **2015**, 5, 4538-4541.
- (17) Guo, W.; Pleixats, R.; Shafir, A.; Parella, T. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 89-99.
- (18) Planellas, M.; Guo, W.; Alonso, F.; Yus, M.; Shafir, A.; Pleixats, R.; Parella, T. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 179-188.
- (19) Corma, A.; González-Arellano, C.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7820-7822.
- (20) Arico, C.; Cox, L.; *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2558-2562
- (21) Palomo, C.; Oiarbide, M.; Garcia, J.; *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 65-75
- (22) Mahrwald, R.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1095-1120
- (23) Mukaiyama, T.; Banno, K.; Narasaka, K. *Am. Chem. Soc.* 1974, 27
- (24) Mukaiyama, T.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 817-826
- (25) Imao, D.; Hayama, M.; Ishikawa, K.; Ohta, T.; Ito, Y.; *Chemistry Letters* **2007**, 36
- (26) Zheng, G.; Chan, T.; *Organometallics* **1995**, 14, 70-79
- (27) Johnson, C.; Raheja, R.; *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2287-2288
- (28) Keinan, E.; Greenspoon, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7314-7325

- (29) Anada, M.; Tanaka, M.; Suzuki, K.; Nambu, H.; Hashimoto, S.; *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, *54*, 1622-1623
- (30) Mori, A.; Kato, T.; *Synlett* **2002**, *7*, 1167-1169
- (31) Dunsford, J.; Cavell, K.; Kariuki, B.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 188-194
- (32) Sumida, Y.; Yorimitsu, H.; Oshima, K.; *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7986-7989
- (33) Ikeda, N.; Konno, T.; *Journal of Fluorine Chemistry* **2015**, *173*, 69-76
- (34) Onodera, G.; Hachisuka, R.; Noguchi, T.; Miura, H.; Hashimoto, T.; Takeuchi, R. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 310-313.
- (35) Kaneda, K.; Ebitani, K.; Mizugaki, T.; Mori, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 981-1016
- (36) Rout, L.; Jammi, S.; Punniyamurthy, T.; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3397-3399
- (37) Wittmann, S.; Schatz, A.; Grass, R.; Stark, W.; Reiser, O.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1867-1870
- (38) Benohoud, M.; Tuokko, S.; Pihko, P.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8404-8413
- (39) Tuokko, S.; Honkala, K.; Pihko, P.; *ACS Catal.* **2017**, *7*, 480-493
- (40) Heshmatpour, F.; Abazari, R.; Balalaie, S. *Tetrahedron* **2011**, *47*, 7863-7865
- (41) Kim, S.; Oh, S.; Lee, S.; Choi, S.; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2008**, *14*, 449-456
- (42) Peng, X.; Pan, Q.; Lu, X.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 334-341
- (43) Brian, J.; Xiao, M.; Wang, S.; Lu, Y.; Meng, Y.; *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 7188-7196
- (44) Mori, K.; Dojo, M.; Yamashita, H. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1114-1119
- (45) Maroun, F.; Ozanam, F.; Magnussen, O.; Behm, J.; *Science* **2001** *293*, 1811
- (46) Lambert, R.; et al *J. Phys. Chem* **1996**, *100*, 2189-2194
- (47) Frelink, T.; Visscher, W.; Veen, J.; *Surface Science* **1995**, *335*, 353-360
- (48) Liu, P.; Nørskov, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3814-3818
- (49) Bligaard, T.; Nørskov, J.; *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 5512
- (50) Hutchings, G.; et al *Science* **2006**, *311*, 362-365
- (51) Bianchi, C.; Canton, P.; Dimitratos, N.; Porta, F.; Prati, L.; *Catalysis Today* **2005**, *102-103*, 203-212
- (52) Hutchings, G.; et al *Science* **2011**, *14*, 195-199
- (53) Long, J.; Liu, H.; Wu, S.; Liao, S.; Li, Y.; *ACS Catal.* **2013**, *3*, 647-654
- (54) Dhital, R. N.; Kamonsatikul, C.; Somsook, E.; Bobuatong, K.; Ehara, M.; Karanjit, S.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20250-20253.

- (55) Chen, Q.; Tanaka, S.; Fujita, T.; Chen, L.; Minato, T.; Ishikawa, Y.; Chen, M.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3344-3346.